Ueber die

Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf Aryldiazoimide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Joseph Brun

von Werthenstein (Kt. Luzern).

Begutachtet von den Herren

Prof. Dr. A. Werner.

Prof. Dr. E. Bamberger.

ZÜRICH 1902

Buchdruckerei J. Frank

8 Waldmannstrasse 8

Ueber die

Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf Aryldiazoimide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Joseph Brun

von Werthenstein (Kt. Luzern).

Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. A. Werner.
Prof. Dr. E. Bamberger.

ZÜRICH 1902
Buchdruckerei J. Frank
8 Waldmannstrasse 8

Meinem lieben Paten

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

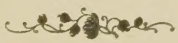
https://archive.org/details/IA41549811_0003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1900 bis Februar 1902, während ich als Hülfsassistent am analytisch-chemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums thätig war, unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Bamberger ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Eugen Bamberger

für die fruchtbringende Anleitung und das rege Interesse, welches er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.



Ueber die Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf Aryldiazoimide.

Einleitung.

Seit 1895 stellten *E. Bamberger* und seine Schüler über die Einwirkung wässeriger und alkoholischer Schwefelsäure auf Arylhydroxylamine $Ar-N\begin{cases}H\\OH\end{cases}$[1], eine Reihe von eingehenden Untersuchungen an, deren allgemeine Resultate in der zusammenfassenden Abhandlung: »Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole«[2] niedergelegt sind. In den Kreis der Forschung wurden gleichzeitig in einer parallelen Versuchsreihe auch die Körperklasse der Aryldiazoimide, $Ar-N\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases}$, einbezogen, welche ebenfalls, wie schon *P. Griess*[3], *Friedländer* und *Zeitlin*[4] konstatierten, unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure in p-Amidophenole übergehen. Diese Versuche, mit welchen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, bestätigen für's erste die im allgemeinen schon bekannte Thatsache, dass aromatische Diazoimide bei Behandlung mit (wässriger oder alkoholischer) Schwefel-

[1]) Ar = Aryl = aromatisches Alkyl.
[2]) Bamberger, Ber. **33**, 3, 3600 und B. **34**, 1, 61.
[3]) Ber. 19, 313, a.
[4]) Ber. 27, 1, 192.

säure im wesentlichen dieselben Zersetzungsprodukte liefern wie die analog gebauten Hydroxylamine; zweitens ergab sich die experimentelle Gewissheit, dass die Umsetzung der Diazoimide bei Berührung mit obgenannten Agentien auf dem nämlichen Wege, d. h. durch dieselben Zwischenphasen hindurch, stattfindet, wie es für die Hydroxylamine mit Sicherheit festgestellt ist. Es kann daher dasselbe Erklärungsprinzip, welches für die Isomerisation der Hydroxylamine als gültig erkannt wurde, mutatis mutandis auf die zwischen Diazoimiden und alkoholischer Schwefelsäure erfolgende Reaktion angewandt werden, was an dieser Stelle in aller Kürze geschehen möge.[1])

[1]) Eine ausführliche Darstellung der diesbezügl. Theorien findet der Leser in der obgenannten Arbeit Bambergers, Ber. 33, 3, 3600 und 34, 1, 61; vergl. auch F. Brady, Diss. 1900 und M. Baum, Diss. 1900.

Theoretischer Teil.

Die theoretische Besprechung meiner Versuche zergliedere ich in drei Teile. Kapitel A: Angabe der empirisch ermittelten Thatsachen; Kapitel B: Darstellung der zur Erklärung dienenden Theorien; Kapitel C: Experimentelle Begründung der aufgestellten Hypothesen.

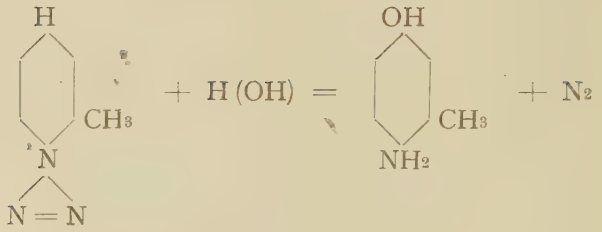
Kapitel A.

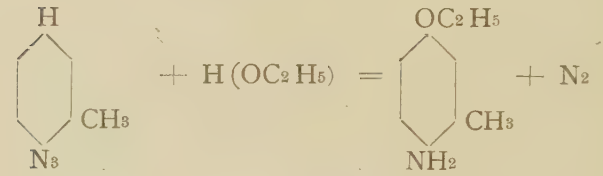
Verhalten der Aryldiazoimide gegenüber alkoholischer Schwefelsäure.

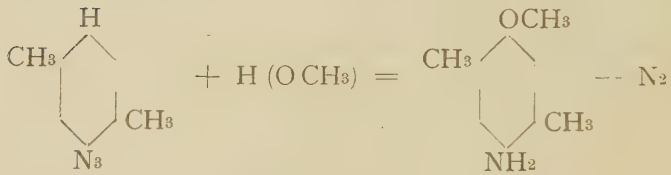
Die wichtigsten Erfahrungsthatsachen, welche durch meine Versuche festgestellt wurden, sind folgende:

α) Verhalten der nicht para-alkylirten Diazoimide.

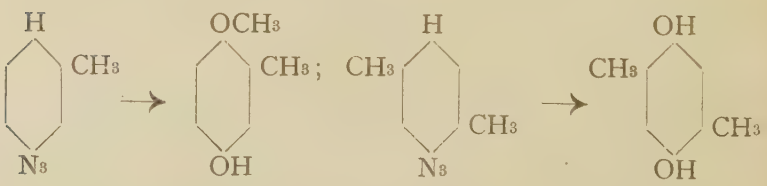
1. Aryldiazoimide, deren p-ständiges Wasserstoffatom nicht substituiert ist, werden von (methyl- oder äthyl-) alkoholischer Schwefelsäure grösstenteils in p-Amidophenole oder deren Ester, die Anisidine bezw. Phenetidine übergeführt; z. B.:



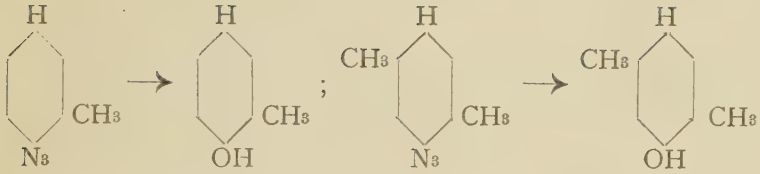




2. Oefters wurden neben den sub 1 erwähnten Hauptprodukten auch Hydrochinone oder deren Mono-Alkylester (in einem Falle sogar in nicht unbedeutenden Mengen) nachgewiesen; z. B.:



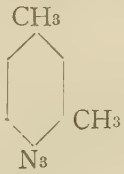
3. Zuweilen traten in geringen Mengen einwertige Phenole auf, deren Hydroxyl dieselbe Stellung einnimmt, wie der Azoimidring des Ausgangskörpers:



β) Verhalten der para-alkylierten Diazoimide.

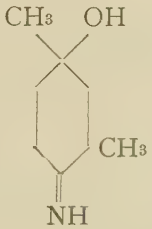
Dasselbe ist von demjenigen der nicht p-alkylierten Homologen wesentlich verschieden und zeichnet sich namentlich aus durch die merkwürdige Mannigfaltigkeit der Reaktionsprodukte. So wurden aus dem Gemische von

as-m-Xyloldiazoimid

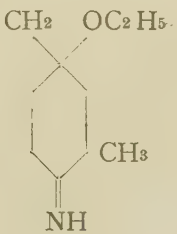


mit äthyl-alkoholischer Schwefelsäure die nachfolgenden Körper isoliert resp. deren Vorhandensein mit Sicherheit konstatiert:

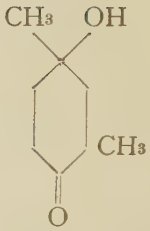
1. **Dimethylimidochinol:**



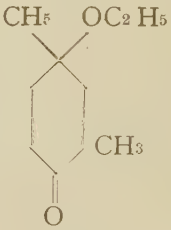
2. **Dimethylimidochinoläthylester:**



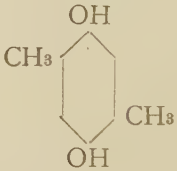
3. **Dimethylchinol** (Xylochinol):



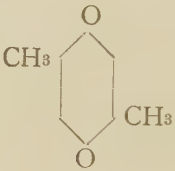
4. **Dimethylchinoläthylester:**



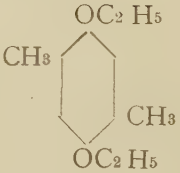
5. **Xylohydrochinon:**



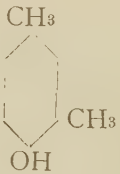
6. **Xylochinon:**



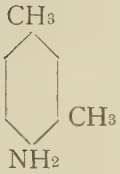
7. **Xylohydrochinondiäthylester:**



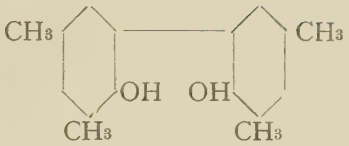
8. **as-m-Xylenol:**



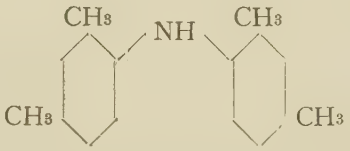
9. **as-m-Xylidin:**



10. **Dixylenol**; wahrscheinlich von der Formel:



11. **as-m-Dixylylamin:**



12. **Ein bei 280 ° schmelzendes „Phenol".**

13. **Eine amorphe Base $C_8H_{10}NO$.**

14. Als negatives Resultat ergab sich die Abwesenheit jener Körper, welche bei den nicht p-alkylierten Diazoimiden als Hauptprodukte charakterisiert wurden, nämlich der p-Amidophenole und p-Phenetidine.

Kapitel B.

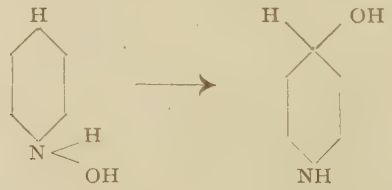
Erklärung der Reaktionen zwischen Aryldiazoimiden und alkoholischer Schwefelsäure.

Den oben registrierten chemischen Erscheinungen wird hinreichend durch eine Erklärungsweise Genüge

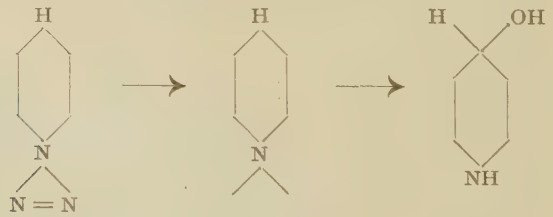
geleistet, die den Mechanismus der Reaktion zwischen Aryldiazoimiden und verdünnter Schwefelsäure in folgende Phasen zerlegt:

Erste Phase: Die erste und tiefgreifendste Veränderung, welche die Aryldiazoimide durch die (wässerige oder alkoholische) Schwefelsäure erfahren, besteht in der Abspaltung von zwei Stickstoffatomen, also Zertrümmerung des Stickstoffringes Ar—N<N/N, wodurch ein Molekül elementaren Stickstoffs und der ungesättigte Rest oder »Torso« Ar—N<, das »Arylimid«, hervorgehen:[1])

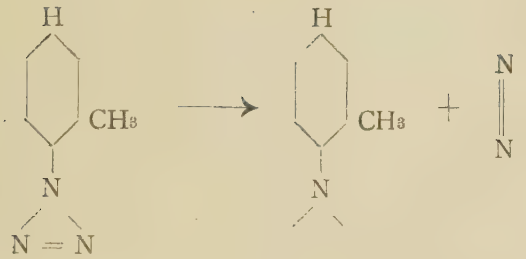
[1]) Diese Hypothese, welche bei der Erklärung der Isomerisation der Hydroxylamine durch verdünnte Schwefelsäure allenfalls umgangen werden kann, scheint hier unentbehrlich, weil der Uebergang des Diazoimids in die (gleich zu erörternde) Phase des Imidochinols nicht (wie bei den Hydroxylaminen) mit einer blossen Umlagerung:

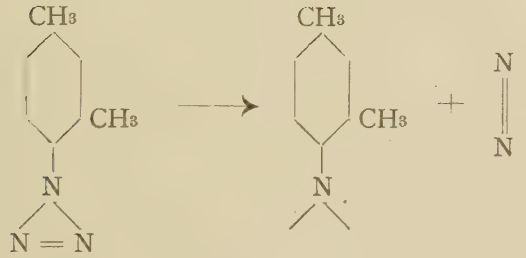


sondern mit der Abgabe zweier Atome N verbunden ist, was notwendig die allerdings nur momentane Entstehung eines Restes Ar—N< mit sich führt:

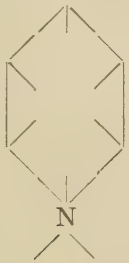


Vergl. Bamberger 33, 3, 3606, Fussnote.





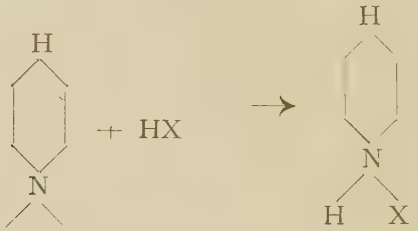
Zweite Phase: Der Torso



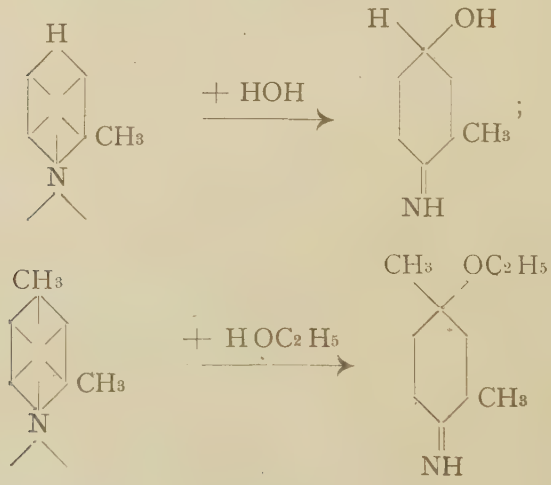
ungemein additionsfähig, wie er seiner Natur nach sein muss, nimmt sofort die von der wässerigen oder alkoholischen Schwefelsäure dargebotenen Bestandteile des Wassers oder Alkohols $\begin{pmatrix} H & H \\ | & | \\ OH & OC_2H_5 \end{pmatrix}$ [1]) auf; zum vorneherein sind hiebei zwei Möglichkeiten gegeben:

[1]) Oder andere Atomgruppen.

I. Die einfachste Annahme ist die, dass die eben genannten Addenden, unter Intaktlassung des Benzolsystems, direkt zur Sättigung der beiden freigewordenen Valenzen des (am Kern haftenden) Stickstoffatoms verbraucht werden nach dem Schema:

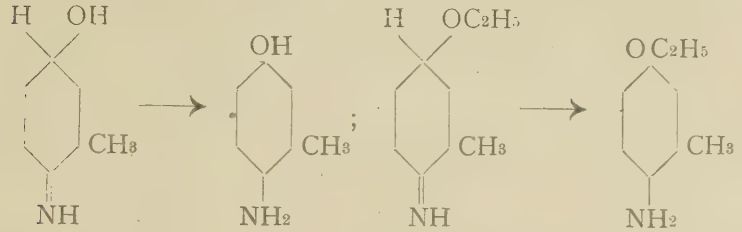


II. Die Addition kann in der Weise geschehen, dass die Parabindung des Benzolringes gelöst und ein cyklischer Imidoketonalkohol oder »Imidochinol«, bezw. dessen Alkylester, gebildet wird:

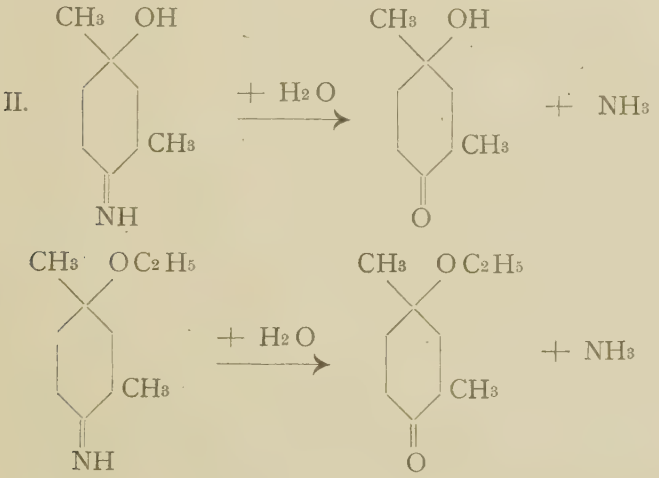


Dritte Phase: Diese Imidochinole sind aber nach verschiedener Richtung weiter reaktionsfähig:

Einmal können sie sich zu Para-Amidophenolen resp. Phenetidinen isomerisieren nach Schema

I. 

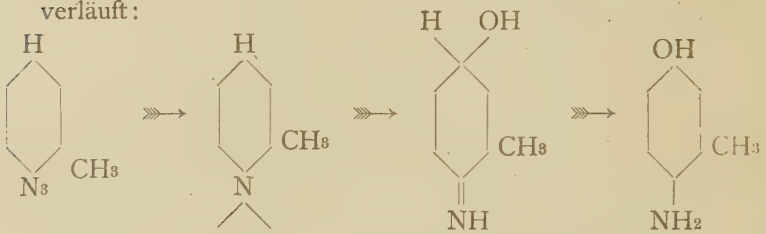
Zweitens unterliegen sie der Hydrolyse, wobei Ammoniak und eigentliche Ketonalkohole oder Chinole entstehen:

II. 

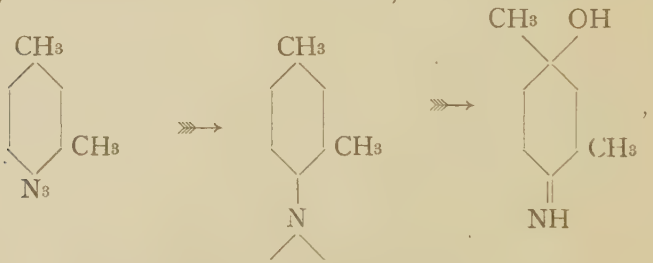
Nun hängt es von der Natur des in der Parastellung zur NH-Gruppe befindlichen Radikals ab, welche von den beiden möglichen Reaktionen sich in grösserm Massstabe verwirklicht.

Ist ein nichtsubstituiertes H in der p-Stellung vorhanden, der Imidoketonalkohol somit ein sekundärer,

so lagert sich derselbe, kaum entstanden, mit so grosser Geschwindigkeit nach Schema I in Amidophenol um, dass für die hydrolytische Abspaltung der NH-Gruppe höchst wenig Zeit zur Verfügung bleibt, daher der Umwandlungsprozess der nicht p-alkylierten Diazoimide fast einseitig nach der Richtung zu den Amidophenolen hin verläuft:



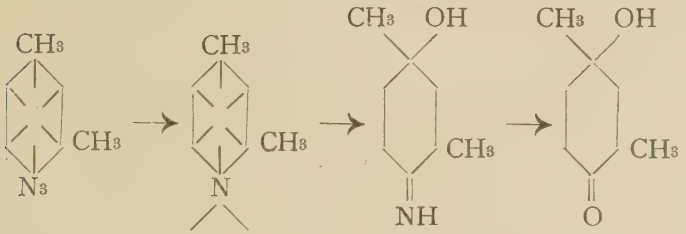
Ist hingegen der aus dem Arylimid hervorgehende Imidoketonalkohol ein tertiärer, wie solches bei p-alkylierten Diazoimiden der Fall ist, z. B.:



dann gewinnt infolge der geringern Beweglichkeit des p-ständigen Alkyls die verseifende Einwirkung der Schwefelsäure auf das Imidochinol einen bedeutenden Vorsprung vor der Umlagerung in das Amidophenol, [1])

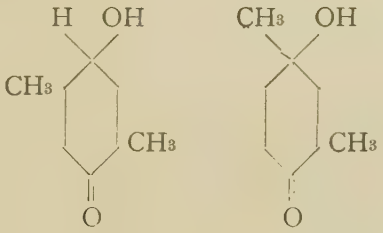
[1]) Letztere kann in diesem Fall nur unter Verschiebung des Alkyls in die benachbarte Orthostellung erfolgen:

sodass die Umwandlung des Imidochinols sich fast nur nach Schema II im Sinne der Chinolbildung vollzieht:



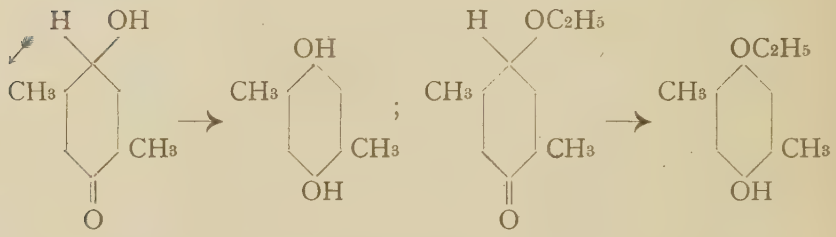
Es ergiebt sich also das Resultat, dass aus nicht-p-alkylierten Diazoimiden die Chinole oder deren (weiter unten besprochene) Umwandlungsprodukte nur in geringen Mengen erhalten werden können, während umgekehrt bei p-alkylierten Homologen das Amidophenol und dessen Abkömmlinge ebenso sehr in den Hintergrund treten. Das zur Diazoimidgruppe p-ständige Radikal spielt vermöge seiner grössern oder geringern Haftfestigkeit gewissermassen die Rolle einer Weiche, welche so oder so gestellt, die Reaktion mit Schwefelsäure auf ein ganz anderes Geleise überleitet.

Vierte Phase: Mit den Amidophenolen bezw. dessen Alkylestern, den Phenetidinen etc., ist für die nicht-p alkylierten Diazoimide die Reihe der Umwandlungen (zur Hauptsache) abgeschlossen. Für die alicyklischen Chinole

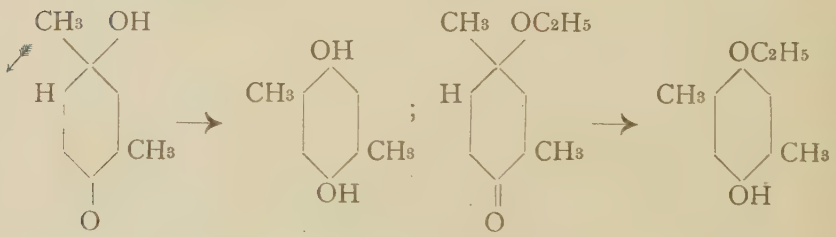


dagegen hat die Tendenz zur Rückbildung des »echten« Benzoltypus noch weitere Veränderungen zur Folge:

a) Es finden intramolekulare Atomwanderungen statt, welche zur Bildung von Hydrochinonen führen. An sekundären Chinolen geschieht dies unter Wanderung des H zum p-ständigen O:

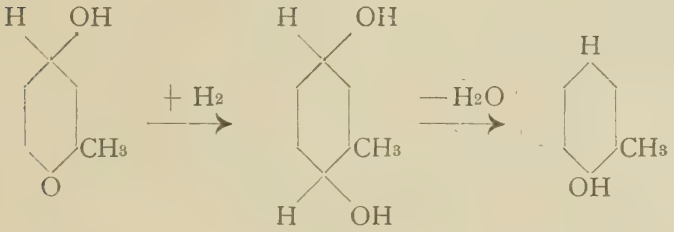


Bei tertiären Chinolen wird das Alkyl in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe translociert, das vom Alkyl verdrängte H wandert zum metaständigen O:



b) Ein beträchtlicher Teil des gebildeten Chinols wird von der alkoholischen Schwefelsäure auf einem leider noch nicht genügend bekannten Wege zu einatomigem Phenol reduziert; wahrscheinlich addiert die Ketongruppe des Chinols in erster Phase nascierenden H und der

entstandene hydrocyklische zweiwertige Alkohol anhydrisiert sich in zweiter Phase zu Phenol: [1])

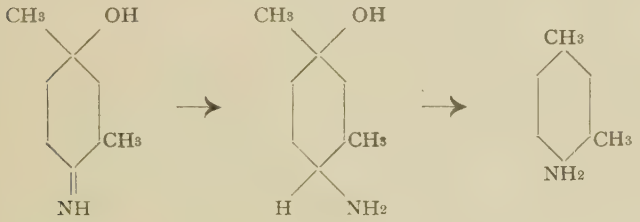


Vielleicht stehen diese Reduktionserscheinungen im Zusammenhang mit der oft massenhaft auftretenden Bildung von amorphen Säuren, Harzen und dergleichen, welche jedenfalls Oxydationsprodukte des Chinols darstellen. [2])

---

[1]) Ueber ein anderes sehr interessantes Reduktionsprodukt des Chinols, das Dixylenol, wird im experimentellen Teile berichtet werden.

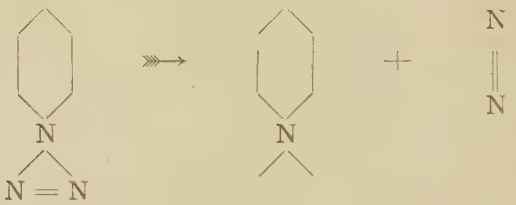
[2]) Einem analogen Reduktionsprozesse, welchem die Imidochinole durch die alkoholische Schwefelsäure unterliegen, dürften die bisweilen auftretenden Arylamine ihre Entstehung verdanken, z. B. as-m-Xylidin:



Kapitel C.

Experimentelle Begründung der sub B dargelegten Theorien.

Nach der ersten im Kapitel B aufgestellten Hypothese (pag. 16) beginnt die Zersetzung der Aryldiazoimide durch die alkoholische Schwefelsäure mit der Abspaltung zweier Atome Stickstoff und der Bildung eines ungesättigten Torsos, des Arylimids:



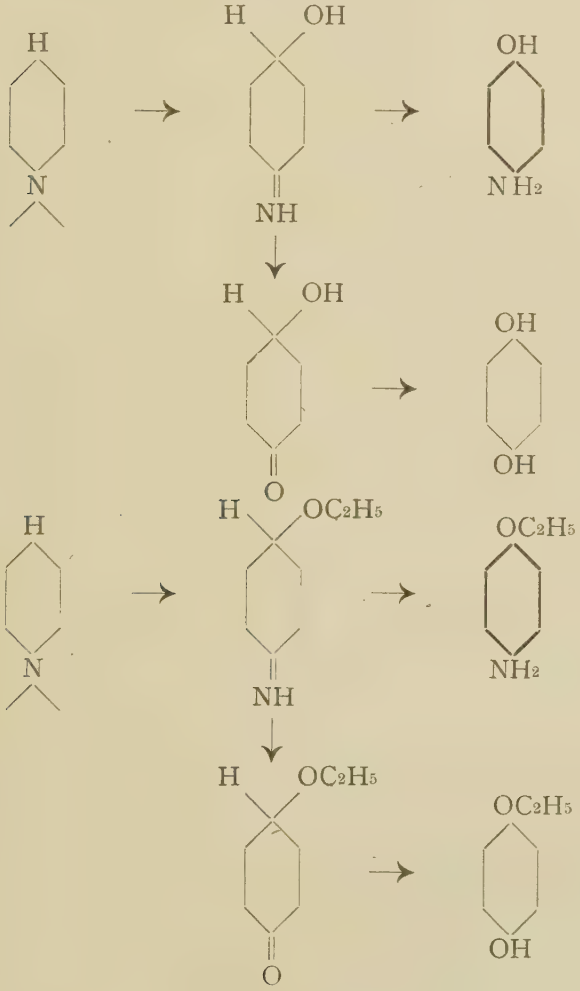
Die Entbindung elementaren Stickgases war bei allen Versuchen direkt zu beobachten. Für die auch nur vorübergehende Existenz des Arylimids Ar-N< jedoch haben meine Experimente keine sichern Anhaltspunkte geliefert. Dass übrigens ein solcher Molekelrest nur ein unendlich kurzes Dasein fristen kann und sich daher wohl immer jedem direkten Nachweise entziehen wird, liegt auf der Hand.

Was den Nachweis der übrigen von der Theorie vorgesehenen Reaktionsphasen anbetrifft, so ist entsprechend dem ungleichen Verhalten nicht p-alkylierter und

p-alkylierter Diazoimide auch der Charakter des Beweismaterials ein ganz verschiedener. Für

α) nicht p-alkylierte Diazoimide

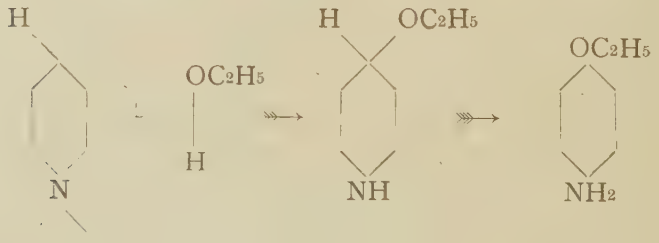
wurde das Reaktionsschema aufgestellt:



Die fettgedruckten Symbole sollen andeuten, dass die Reaktion zur Hauptsache nach dieser Richtung verläuft.

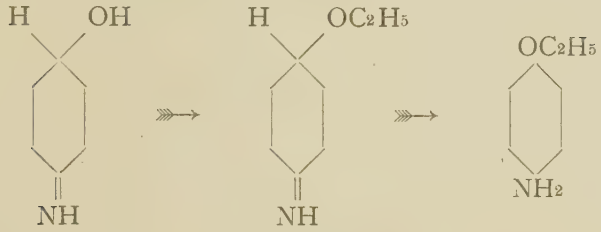
Bei keinem der zur Untersuchung herangezogenen nicht p-alkylierten Homologen gelang es, weder das Vorhandensein des Imidochinols, noch des Chinols direkt zu konstatieren; nur die Endglieder der Etappenreihe, namentlich Amidophenole und Phenetidine, zuweilen in geringen Mengen auch Hydrochinone, Hydrochinonmonoalkylester und Phenole waren fassbar. Es muss sich offenbar die Isomerisation des Imidochinols zu Amidophenol einer- und des Chinols zu Hydrochinon andererseits mit unmessbarer Geschwindigkeit vollziehen. Wir sind hier also lediglich auf indirekte Beweise, auf Indizien, angewiesen. Solche ergeben sich:

1. Aus dem Auftreten der Phenetidine oder Anisidine, welche Substanzen Aethyl- bezw. Methylester der Amidophenole darstellen. Spezielle Versuche von *Lagutt* [1]) haben gelehrt, dass diese Ester nicht, wie man sonst leicht anzunehmen geneigt wäre, aus primär gebildeten Amidophenolen durch Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure hervorgehen können. Es muss also das Oxäthyl [-O-C_2H_5] oder Oxymethyl [-O-CH_3] entweder durch direkte Addition von einem ungesättigten Molekelreste



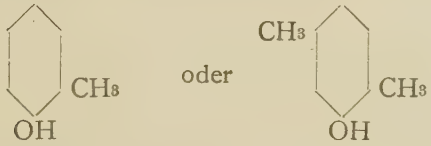
[1]) Diss. 1899.

oder durch Esterifizierung eines Imidochinols

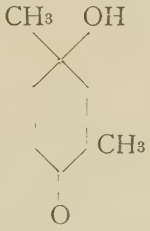


an seine Stelle gekommen sein.

2. Ein gewichtiges Argument für die intermediäre Entstehung sekundärer Chinole liefert die unzweifelhaft beobachtete Anwesenheit von einwertigen Phenolen, wie

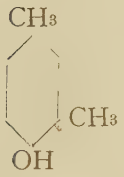


unter den Reaktionsprodukten von o-Toluol- und p-Xyloldiazoimid. Wenn man nämlich fertiges (tertiäres) Xylochinol

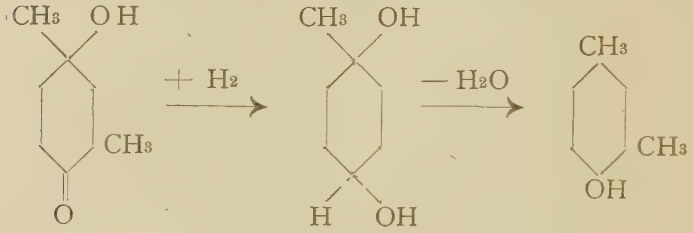


unter denselben Bedingungen, wie die genannten Diazoimide der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure überlässt,[1]) so wird es zum grossen Teile zu as-m-Xylenol

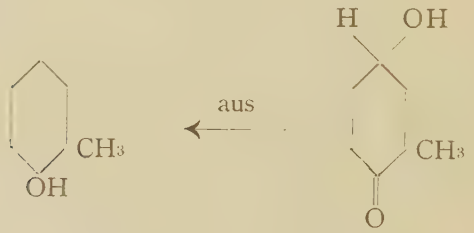
[1]) Siehe experimenteller Teil.



reduziert, wahrscheinlich in folgender Weise:



Es liegt gewiss nahe, eine analoge Bildungsweise auch für die oben erwähnten Phenole

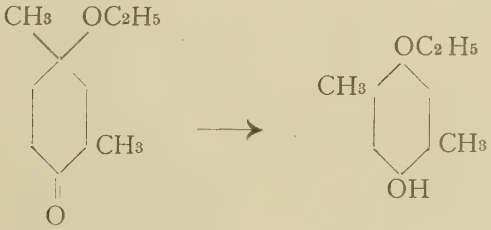


und

anzunehmen.

3. Die sichersten Indizien, welche auf die vorübergehende Existenz von Chinolen hindeuteten, wären nach den Ausführungen von Kapitel B [1]) ohne Zweifel in den zu wiederholten Malen gefassten Hydrochinonen resp. Hydrochinonestern, z. B. Xylohydrochinon, Xylohydrochinonäthylester, Toluhydrochinonäthylester, zu erblicken, weil ja experimentell bewiesen ist,[2]) dass fertige Chinole z. B., Xylochinol durch verdünnte Schwefelsäure in Xylohydrochinon

und Xylochinolester in Xylohydrochinonmonoäthylester[3])

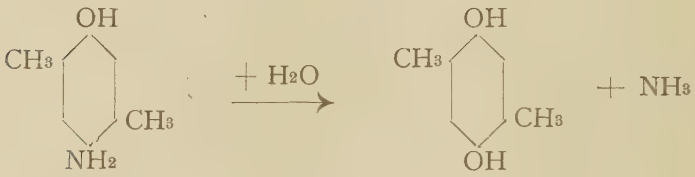


umlagert werden. Leider wird aber der Wert dieser Indizien durch folgende Thatsachen bedeutend herabgesetzt: Einmal ist durch besondere Versuche [4]) festgestellt,

---

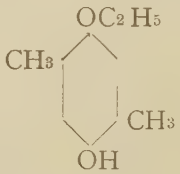
[1]) Vergl. pag. 22.
[2]) Brady, Diss.; vergl. auch experimenteller Teil dieser Schrift.
[3]) Privatmitteilung von Herrn Prof. Bamberger.
[4]) Baum, Diss., pag. 35.

das p-Amidophenole und zwar gerade diejenigen, welche für die in Frage stehenden Körper in Betracht kommen, verhältnismässig leicht durch verdünnte Schwefelsäure hydrolytisch zerlegt werden in Hydrochinon und Ammoniak, z. B.

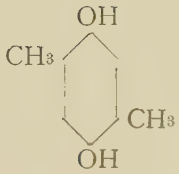


Es ist also nicht ausgeschlossen, dass das beim p-Xyloldiazoimidversuch isolierte Xylohydrochinon sekundär durch Elimination des Stickstoffs aus primär erzeugtem Amidoxylenol hervorgegangen ist.

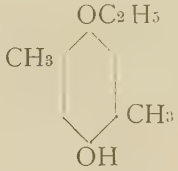
Auch die Beweiskraft der oben angeführten Alkylester der Hydrochinone, z. B. Xylohydrochinonmonoäthylester



fällt zum Teil durch die interessante Tatsache dahin, dass die Phenole (tertiäre, aromatische Alkohole), durch alkoholische Schwefelsäure esterifiziert werden können. So wurde beispielsweise Hydrochinon

und Xylohydrochinon 

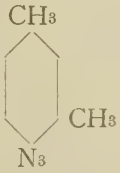
durch zwölfstündiges Stehenlassen und nachheriges schwaches Erwärmen mit äthylalkoholischer Schwefelsäure, [2 vol. Alkohol : 1 vol. H_2SO_4], ungefähr zur Hälfte in die entsprechenden Monoäthylester



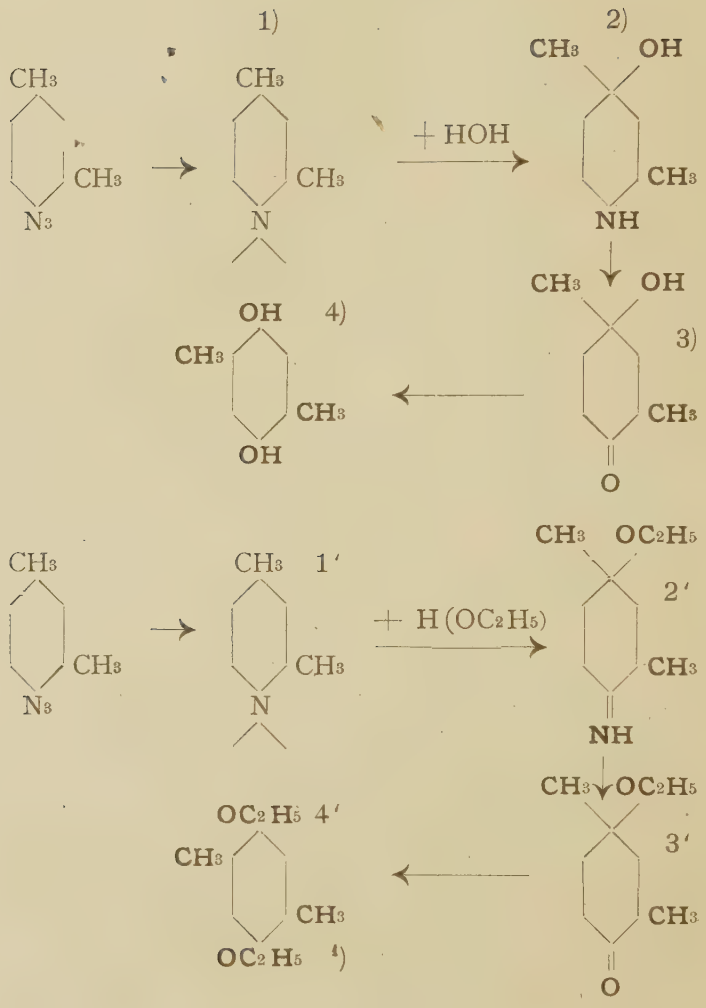
übergeführt.

β) p-alkylierte Diazoimide.

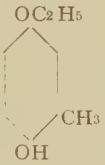
War es bei den nicht-para-alkylierten Diazoimiden unmöglich, durch direkten Nachweis der Zwischenetappen eine reelle Basis für die in Kapitel B aufgestellten Hypothesen zu schaffen, so sehen wir diese Bemühungen an dem paramethylierten as-m-Xyloldiazoimid



mit dem schönsten Erfolg gekrönt. Die wichtigsten von der Theorie vorgesehenen Umwandlungsstadien (in nachstehenden Reihen durch Fettdruck kenntlich gemacht)

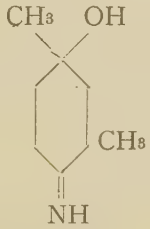


[1]) Statt des Monoäthylesters



sind aus dem Gemische dieses Homologen mit äthylalkoholischer Schwefelsäure teils in reinem Zustande isoliert, teils durch ihre Reaktionen darin unzweideutig nachgewiesen worden. Auch die gegenseitigen genetischen Beziehungen der einzelnen Glieder, z. B. der leichte Uebergang des Imidochinols in Chinol, die Isomerisierung des Chinols zu Hydrochinon durch verdünnte Schwefelsäure mit Wasser u. s. f. sind durch besondere Versuche ermittelt und in vollster Uebereinstimmung mit der Theorie gefunden worden. Ich will die wichtigsten, in obiger Reihe durch die Symbole 2, 3, 2′, 3′ repräsentierten Körper einer kurzen Besprechung unterziehen.

Dimethyl-Imidochinol:

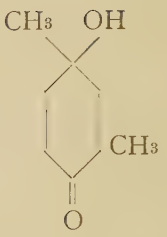


Da die Reindarstellung dieser Base nach den Erfahrungen *Brady's* [1]) mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, so ersparte ich mir diesbezügliche Bemühungen, die wegen der komplizierten Zusammensetzung des Reaktionsgemisches sowieso aussichtslos schienen, und begnügte mich, die Anwesenheit dieses interessanten Vorläufers des Chinols durch sein charakteristisches Verhalten (Uebergang in Chinol unter Abgabe von Ammoniak beim Kochen mit Wasser) mit möglichster Sicherheit zu konstatieren.

---

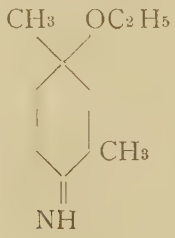
[1]) Diss. pag. 82 u. ff.

(Dimethyl-) Chinol:



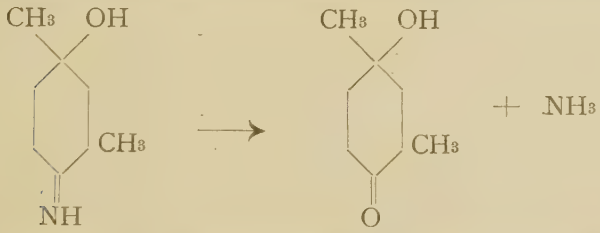
Dieser Körper, welcher für die Aufklärung des »Mechanismus der Umlagerung von Hydroxylaminen in Amidophenole« eine so grosse Bedeutung erlangt hat, wurde teils in fertigem Zustande unter den sauren Zersetzungsprodukten von as m-Xyloldiazoimid vorgefunden, teils aus seinem natürlichen Generator, dem Imidochinol, durch Kochen mit Wasser gewonnen. Seine Identität mit dem von *Brady* [1]) aus as-m-Xylylhydroxylamin und wässriger Schwefelsäure erhaltenen 2-4-Dimethylchinol wurde mit aller Schärfe festgestellt. Dass sich dieser nämliche Ketonalkohol nun auch aus as-m-Xyloldiazoimid isolieren liess, erhöht natürlich seine Wichtigkeit, weil damit das übereinstimmende Verhalten der Aryldiazoimide mit den analog konstituierten Hydroxylaminen gegen verdünnte Schwefelsäure endgültig bewiesen war.

Dimethyl-Imidochinoläthylester:

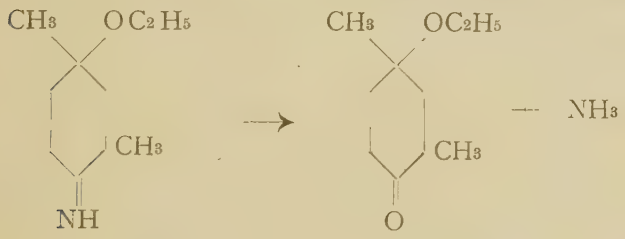


[1]) Diss. pag. 73.

Vom Dasein dieses Aethylierungsproduktes des Imidochinols erhielt ich leider erst Kenntnis, als es bereits zu spät war. Es befand sich in Gesellschaft des Imidochinols und der übrigen Basen und verriet seine Anwesenheit dadurch, dass beim Behandeln des Basengemisches mit kochendem Wasser nicht bloss Chinol (aus Imidochinol)



sondern auch dessen Aethylester in beträchtlicher Menge erzeugt wurde, zweifelsohne durch den analogen Prozess[1])

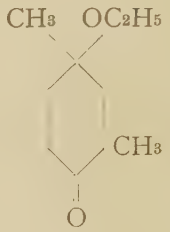


Dieser Abkömmling des Chinonimids

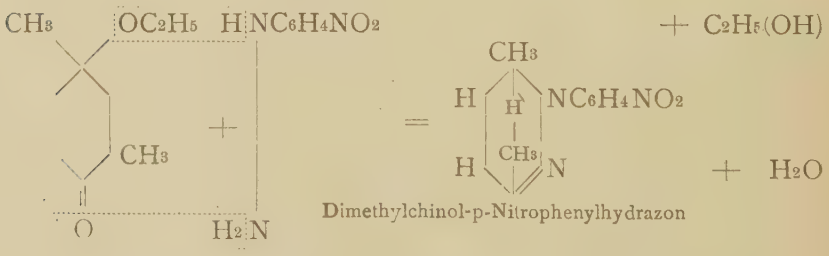
[1]) Herr Prof. Bamberger teilte mir mit, dass dieser Imidochinolester nachträglich aus as-m-Xylylhydroxylamin und alkoholischer H_2SO_4 in nahezu reinem Zustande als fast farbloses Oel gefasst und als solcher identifiziert wurde.

teilt also mit seiner Muttersubstanz die bekannte Eigenschaft, leicht unter Abgabe von NH_3 in Chinonderivate überzugehen.

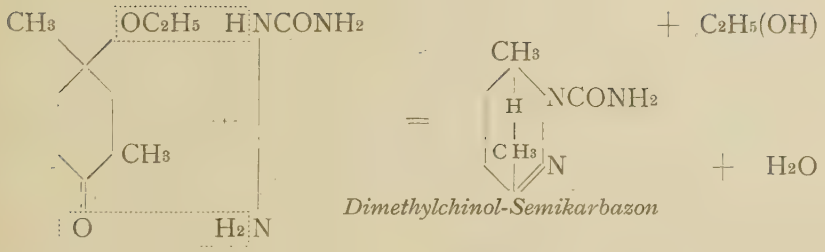
Dimethylchinoläthylester



ein leicht flüchtiges, hellgelbes Oel, ist als neues Individuum in den Kreis der Kohlenstoffverbindungen einzuführen. Seine Konstitution ergab sich in einfacher Weise aus dem Verhalten gegen p-Nitrophenylhydrazin und Semikarbazid. Das Oel lieferte mit den beiden Reagentien Condensationsprodukte, welche sich als identisch erwiesen mit denjenigen, welche von *Brady* [1]) aus Dimethylchinol und p-Nitrophenylhydrazin bezw. Semikarbazid erhalten wurden; die Bildung bicyklischer Ringsysteme, welche beim Chinol durch spontane Anhydrisierung des primär entstehenden Hydrazons und Karbazons erreicht wird, findet beim Chinolester unter Verlust eines Moleküls Aethylalkohol statt:



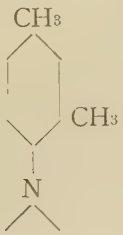
[1]) Diss. pag. 82 u. ff.



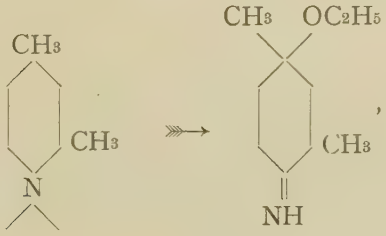
Dimethylchinol-Semikarbazon

Es war möglich, den nach obigen Gleichungen entstehenden Aethylalkohol durch Jodoformreaktion mit Sicherheit nachzuweisen, womit die Natur des kondensierten Ketons als Aethylester des Chinols unzweifelhaft feststeht.

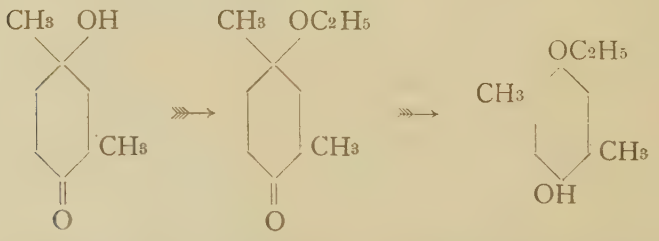
Was die Genese der beiden neuen Substanzen, des Imidochinol- und Chinolesters anbetrifft, so erheben sich ähnliche Zweifel wie bezüglich der Entstehung der Phenetidine und Anisidine (Alkylester der Amidophenole). Sind diese Körper direkte Abkömmlinge des Arylimids,



indem letzteres die Elemente des Alkohols H, -(O-C_2H_5) addierte,



oder verdanken sie ihre Entstehung bloss der nachträglichen Esterifizierung von Imidochinol und Chinol durch die alkoholische Schwefelsäure? Versuche, die mit fertigem Chinol und alkoholischer Schwefelsäure unter genau denselben Bedingungen ausgeführt wurden, wie sie bei der Zersetzung des Xyloldiazoimids vorlagen, lassen in dieser Frage keine Entscheidung treffen. Zwar scheint es ziemlich sicher, dass das Chinol selbst durch alkoholische Schwefelsäure sich nur höchst langsam äthylieren lässt, weil offenbar diese Reaktion gegenüber der viel schneller vor sich gehenden Umlagerung in das Xylohydrochinon (vergl. pag. 22) nicht aufzukommen vermag. Wenigstens wurde bei diesen Versuchen nicht die geringste Spur von Chinolesterbildung beobachtet, dagegen beträchtliche Mengen seines Isomeren, des Xylohydrochinonäthylesters, erhalten. Will man aber letztern als Indicium auf Chinolester beanspruchen, etwa in der Weise, dass das primär gebildete Aethylierungsprodukt des Chinols sich in zweiter Phase durch intramolekulare Atomwanderung in den Monoäthylester des Xylohydrochinons verwandelt [1])



so entsteht wieder die Frage, warum diese Isomerisation sich nicht in gleichem Masse auch bei dem im Diazo-

[1]) Dieser der Umlagerung des Chinols in Xylohydrochinon analoge Vorgang findet, wie Versuche, die im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Bamberger angestellt wurden, thatsächlich statt.

imidgemische befindlichen Chinolester geltend machte, wo verhältnismässig recht unbedeutende Mengen von Xylohydrochinondiäthylester (statt Monoäthylester) angetroffen wurden, welch' letztere übrigens ebenso gut durch Esterifizierung des reichlich vorhandenen Xylohydrochinons hervorgegangen sein konnten.[1]) Dieselben Schwierigkeiten begegnen uns natürlich auch bezüglich des Imidochinolesters, dessen Bildung aus Imidochinol durch sekundäre Esterifizierung durch die alkoholische Schwefelsäure ebenfalls nicht ausgeschlossen werden kann. Man sieht, die Frage nach der Entstehung dieser Aethylierungsprodukte des Imidochinols und Chinols (welche übrigens seit der Auffindung des Imidochinolesters unter den Reaktionsprodukten von Xylylhydroxylamin und alkoholischer Schwefelsäure an Bedeutung eingebüsst hat), ist eine ziemlich komplexe und ohne umfassende, spezielle Versuche nicht zu beantworten.

[1]) Vergl. pag. 30 u. ff.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Aryldiazoimiden.

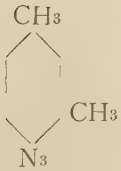
Zu den aromatischen Diazoimiden (Arylester der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H) kann man auf verschiedenen Wegen gelangen:

1. Nach *P. Griess* über die Diazoperbromide. [1])
2. Nach *E. Fischer* durch die Zwischenetappe der Hydrazine. [2])
3. Nach *O. Nölting* mit Diazosulfaten und Hydrazinsulfat. [3])

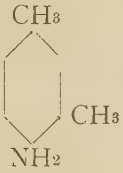
Es galt unter diesen längst bekannten Darstellungsweisen die rationellste ausfindig zu machen, d. h. diejenige, welche bei geringer Zeitdauer unter Anwendung leicht erhältlicher Materialien mit der besten Ausbeute verbunden ist. Als solche bewährte sich, besonders in letzterer Hinsicht, die Griess'sche Methode über die Diazoperbromide. Sie sei hier in der Form, wie ich sie bei der Darstellung aller durch meine Versuche benötigten Diazoimide praktizierte, an einem Homologen kurz beschrieben.

[1]) A 137, 65.
[2]) B. 26, 1, 87.
[3]) A. 190, 92.

Darstellung von as-m-Xyloldiazoimid



100 gr käufliches as-m-Xylidin wurden unter Um-



rühren mit einer Mischung von 170 ccm concentrierter Salzsäure und 400 ccm Wasser übergossen, der entstandene Kristallbrei des Xylidinchlorhydrats durch eine Kältemischung auf —10° abgekühlt und hierauf mit einer Lösung von 58 gr Natrium-Nitrit, $NaNO_2$ in 160 ccm Wasser bei Winterkälte in gewohnter Weise diazotiert. Durch öfteres Eintragen von kleinen Eisstücken wurde erreicht, dass die Temperatur der Flüssigkeit bis zu Ende der Operation nicht über 0° stieg. Der Kristallbrei hatte sich schliesslich klar aufgelöst.

Die fertige Diazolösung versetzte ich sodann unter lebhaftem Umrühren mit einer vorher bereiteten und ebenfalls auf —10° abgekühlten Lösung von 180 gr Brom + 134 gr Bromkali in 670 ccm Wasser. Das Xyloldiazoperbromid schied sich sofort als goldgelber kristallinischer Niederschlag ab; derselbe wurde rasch durch Absaugen auf einer geräumigen mit Filtrierleinen versehenen Nutsche und mehrmaliges Auswaschen mit Eiswasser von der Mutterlauge befreit und dann noch feucht mit Hülfe eines Glasspatels in kleinen Portionen

in 800 ccm einer wässrigen concentrierten Ammoniaklösung eingetragen, die in einem 2 l. Rundkolben von einer Kältemischung umgeben, fortwährend umgeschüttelt wurden. Das Perbromid wandelte sich darin unter kaum wahrnehmbarem Zischen zu einem gelbroten, anisartig riechenden Oele um. Durch öfteres Auffrischen der Kältemischung oder langsameres Zugeben des Perbromids sorgte ich dafür, dass die Temperatur der Flüssigkeit stets unter 3 ° gehalten wurde. Die an Nutsche, Filtrierleinen und Glasspatel anhaftenden Reste des Diazoperbromids wurden mit kaltem concentriertem NH_3 in den Kolben hineingespült und letzterer sodann samt Inhalt 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Nachdem im Kolben sämtliche feste Partikelchen verschwunden waren, nahm ich das ölige Produkt (unter vorsichtigem Schütteln des Scheidetrichters) mit Aether auf, trocknete die Aetherlösung mit $CaCl_2$ und dampfte sie am Le Bel'schen Colonnenaufsatze ein. Der ölige Aetherrückstand wurde mit Wasserdampf destilliert, mit Aether wieder aufgenommen und die getrocknete Aetherlösung mit trockenem HCl-Gas gesättigt, worauf ein sehr geringer flockiger Niederschlag enstand, der nicht weiter untersucht wurde. Die von den basischen Verunreinigungen befreite ätherische Lösung des Xyloldiazoimids schüttelte ich behufs Entfernung des überschüssigen Chlorwasserstoffs mit Wasser, trocknete nochmals mit $CaCl_2$ und verjagte sodann endgültig den Aether durch Abdestillieren und nachheriges Einstellen des Rückstandes in den Vacuumexsiccator bis zum konstanten Gewichte. Es resultierte schliesslich ein gelbrotes, nicht unangenehm anisartig riechendes, neutrales Oel, welches sich als voll-

kommen halogenfrei erwies. Ausbeute: 110 g = 91 % der theoretischen.

Von der Reinheit des (im Vacuum destillierten) Präparates überzeugte ich mich durch eine Stickstoffbestimmung. Dieselbe ergab:

Subst. = 0,0963 g. N = 25,2 ccm. t = 18 °.
b = 722 m/m.

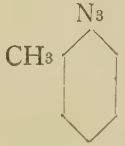
Gefunden:	Berechnet:
N = 28,66	28,57 %

Mit Hilfe dieser soeben beschriebenen Methode und durchschnittlich gleicher Ausbeute wurden noch bereitet:

Orthotoluoldiazoimid aus o-Toluidin.

Metatoluoldiazoimid aus m-Toluidin.

Paratoluoldiazoimid aus p-Toluidin

Paraxyloldiazoimid  aus p-Xylidin

Die grösste Ausbeute erzielte ich beim p-Toluoldiazoimid mit ca. 93 % der theoretischen. Bezüglich

des o-Toluoldiazoimids ist zu bemerken, dass die Diazotierung des o-Toluidins nur unter sehr guter Kühlung vorgenommen werden darf, weil sich die Diazolösung schlecht hält und leicht ölige Zersetzungsprodukte ausscheidet. Hingegen kann ich die Angabe von *C. Strauss*,[1]) dass das o-Diazotoluolperbromid sehr leicht verharze, nicht bestätigen; nach meiner Ueberzeugung lässt sich eine solche Verharzung der Perbromide überhaupt vermeiden, wenn man möglichst rasch und bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur operiert. Bei einiger Uebung können in vier bis fünf Stunden Portionen von 100 bis 150 g Amin auf rohes Diazoimid verarbeitet werden.

Die vollständige Reinigung der verschiedenen Produkte geschah durch Destillation im Vacuum, wobei sich die folgenden physikalischen Konstanten ergaben:

Substanz	Druck	Siedepunkt (uncorr.)
o - Toluoldiazoimid	12 mm	71—72 °
m- »	12 mm	72—73 °
p - »	10 mm	70—71 °
m - Xyloldiazoimid	12 mm	87—88 °
p - »	10 mm	über 84 ° [2])

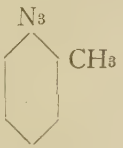
[1]) Diss. 1897.

[2]) Konnte, weil das betreffende Intervall zufällig vom Stopfen bedeckt war, nicht genau abgelesen werden.

2. Zersetzung nicht para-methylierter Diazoimide durch alkoholische Schwefelsäure.

In mehreren tastenden, ziemlich zeitraubenden Vorversuchen mit o-Toluoldiazoimid bemühte ich mich, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen eine möglichst grosse Ausbeute an Phenetidinen zu erzielen war. Es zeigte sich, dass dieser Zweck am ehesten erreicht werde, wenn die alkoholische Schwefelsäure in nicht allzu grossem Ueberschusse und so weit als möglich in der Kälte auf das Diazoimid einwirke. Diese Erfahrungen sind in den nachfolgend beschriebenen Hauptversuchen verwertet worden.

Einwirkung äthylalkoholischer Schwefelsäure auf o-Toluoldiazoimid



In einem 1/2 l. Stehkolben wurden 20 g o-Toluoldiazoimid mit der 3 1/2fachen Gewichtsmenge äthylalkoholischer Schwefelsäure — 1 vol. conc. H_2SO_4 auf 2 vol. absoluten (über Ca O entwässerten) Aethylalkohol — versetzt, der Kolben mit einem Kork, in welchem ein Chlorkalciumrohr steckte, verschlossen und in der Kälte 24 Stunden stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit (etwa alle halben Stunden) schüttelte ich die Mischung

gehörig durch, um das oben aufschwimmende Oel wieder in innigere Berührung mit der Schwefelsäure zu bringen. Die beginnende Reaktion machte sich bald durch Entwicklung von Gasen (Abgabe von N) und allmälige Farbänderung des anfangs braungelben Gemisches in grün, grünblau, indigoblau bemerkbar. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wurde die Mischung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange schwach erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte und eine am Glasstab herausgenommene Probe keinen Geruch nach Diazoimid mehr erkennen liess, daher die Reaktion nun für beendigt angesehen wurde. Das Blau des Gemisches war beim Erwärmen allmälig in Braunviolett übergegangen.

Der überschüssige Alkohol wurde nun auf dem Wasserbade verjagt, wobei jedoch die Concentrierung der Schwefelsäure durch fortwährenden Zusatz von Wasser verhindert wurde. Gegen Ende dieser Operation schieden sich schwarze Flocken aus, die sich teilweise an der Gefässwandung zu harzigen Klumpen zusammenballten. Die wässrige Lösung wurde nach dem Erkalten filtriert. Auf dem Filter blieben etwa 2 g unlösliche Harze.

Das Filtrat wurde noch mit überschüssiger verd. Schwefelsäure versetzt und hierauf erschöpfend ausgeäthert — Aether A (neutrale und saure Körper enthaltend) — darauf mit conc. Natronlauge alkalisiert. Trotz Wasserkühlung schieden sich beim Alkalisieren wiederum braune Flocken aus, die nach dem Absaugen als harzige, gegen verschiedene Reagentien indifferente Masse erhalten wurden, ca. 0,5 g. Dem Filtrate setzte ich noch überschüssige Natronlauge zu und ätherte die blaue alkalische Lösung erschöpfend aus — Aether B (basische Produkte). Die alkalisch-wässrige Schicht wurde

mittelst conc. Salzsäure neutralisiert (wobei trotz guter Kühlung nochmals braune Harzflocken ausfielen), mit calc. Soda kohlensauer alkalisch gemacht, filtriert und ausgeäthert — Aether C (mit schwach basisch, schwach sauren Körpern).

Nachdem so mittelst dieser allgemein üblichen Methode die neutralen und sauren Reaktionsprodukte von den basischen und diese von den sowohl in Säuren als Alkalien löslichen getrennt waren, schritt ich zur Untersuchung der drei ätherischen Lösungen A, B, C.

Verarbeitung von Aether A.

Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ wurde dieser verdampft, der Rückstand, ca. 3 g einer zähflüssigen, rotbraunen Masse, mit Wasserdampf destilliert, die flüchtigen Anteile aus dem Destillate und die nichtflüchtigen aus dem Kolbeninhalte wieder mit Aether aufgenommen. Der grösste Teil des Kolbenrückstandes war jedoch eine in Aether und andern Solventien unlösliche, pechartige, schwarze Masse.

Flüchtige Anteile von A [Af] ca. 1 g.

Die Masse wurde behufs Trennung in neutrale und saure Körper mit wenig verd. NaOH angerührt, durch ein nasses Filter filtriert, das von durchgesickertem Oel getrübte Filtrat mit wenig Aether geschüttelt, die klare, wässrig-alkalische Schicht abgehoben und mit conc. HCl angesäuert.

Alkali-lösliche, flüchtige Körper [Afs] ca. 0,5 g.

Durch Zusatz von HCl zur NaOH-Lösung entstand eine milchige Fällung, die mit Aether aufgenommen wurde.

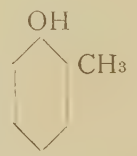
Der Aether hinterliess nach dem Trocknen und Abdampfen eine gelbrote, dickflüssige, intensiv phenolartig riechende Masse, die mit Eisenchlorid weder Farbreaktion noch (beim Erwärmen) Chinongeruch zeigte, also jedenfalls kein Para-Substitutionsprodukt war.

Um die Natur dieser Substanz aufzuklären, wurde sie, die wegen des charakteristischen Geruches Phenole enthalten musste, einem Benzoylierungsversuche (nach Schotten-Baumann) unterworfen, aber hiebei kein kristallisationsfähiges Benzoat, sondern nur eine ölige, nicht erstarrende Masse erhalten.

Der Rest der nicht mit Benzoylchlorid behandelten Phenole wurde nochmals mit Dampf fraktioniert. Die erste Fraktion lieferte ein stark kresolartig riechendes, gelbrotes Oel, ca. 0,2 g, die zweite Fraktion eine harzige, nur schwach riechende Masse.

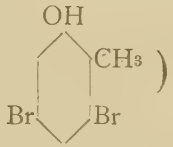
Von der ersten Fraktion wurde nochmals eine Probe zu benzoylieren versucht, jedoch wieder mit demselben negativen Erfolge; es konnte kein festes Produkt erhalten werden.

Auch ein mit aller Sorgfalt vorgenommener Bromierungsversuch führte nicht zu dem gewünschten Ziele, den Körper mit o-Kresol



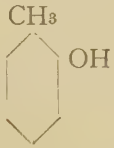
scharf zu identifizieren; aus dem noch etwa 0,1 gr betragenden Reste des kresolähnlichen Oeles wurde zwar

ein in gelben Nadeln kristallisierendes Bromderivat (wahrscheinlich Dibromkresol



erhalten, aber leider in so geringer Menge, dass es unmöglich war, einen Schmelzpunkt zu bestimmen.

Immerhin liess dieser Bromierungsversuch, besonders aber die leichte Löslichkeit in Alkali, der intensive und ganz charakteristische Geruch nach Kresol und die Indifferenz gegen $FeCl_3$, mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass man es hier mit o-Kresol



zu thun hatte.

Die nichtflüchtigen, wie auch alkali-unlöslichen Anteile von A konnten nicht identifiziert werden.

Verarbeitung von Aether B.

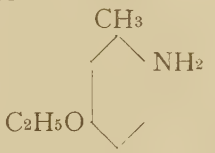
Mit festem Aetzkali getrocknet und abdestilliert lieferte er einen syrupdicken Rückstand von ca. 8 gr, welcher mit Wasser übergekocht wurde.

Dampfflüchtiger Anteil von B. [Bf]

Die Ausbeute an flüchtigen Basen betrug 4,8 gr, eine anilinartig riechende, violettrote Flüssigkeit, die mit $FeCl_3$ in wässriger Suspension nach wenigen Augenblicken eine tiefblauviolette Färbung gab und nach längerem

Stehen schwarze Flocken ausschied: Charakteristische Reaktion der Phenetidine.

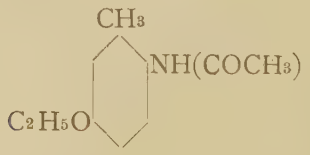
Um den Körper mit dem schon bekannten [1]) 1-2-5-Methylphenetidin



genau zu identifizieren, wurde das Acetylderivat hergestellt: letzteres kristallisierte aus heissem Ligroin in weissen, seidenglänzenden, büschelförmig angeordneten, langen Nadeln vom konstanten Smp. 113-114 °; die Analysen ergaben:

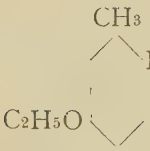
	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$
1. Angew. Subst. 0,1195 gr		
CO_2 = 0,2986 gr	C = 68,11 %	68,39 %
H_2O = 0,0880 gr	H = 8,10 %	7,77 %
2. Angew. Subst. 0,1128 gr		
CO_2 = 0,2817 gr	C = 68,08 %	—
H_2O = 0,0823 gr	H = 8,06 %	—

Aus diesem Acetyl-Methylphenetidid



wurde durch Verseifung (5—6stündiges Erwärmen mit alkoholischem Kali) die Base 1-Methyl-2-5-Phenetidin

[1]) Städel, Ann. 217, 217.



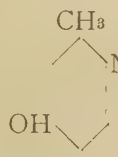
in reinem Zustande als gelbrote Flüssigkeit isoliert (identisch mit Städels Base, Ann. 217, 222). In Wasser suspendiert, färbt sich die Base mit wenig $FeCl_3$ nach kurzer Zeit intensiv (rotstichig) blauviolett, bei Anwendung von überschüssiger HCl mehr rot; das Blauviolett geht beim Kochen, wie auch bei längerem Stehen in der Kälte in Rot über unter Oelabscheidung.

Kolbenrückstand von B. [B_r]

Lieferte keine identifizierbare Produkte.

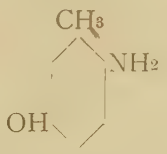
Verarbeitung von Aether C.

Der nach dem Trocknen und Abdampfen erhaltene feste, rotbraun gefärbte, jedoch stark mit Harzen verunreinigte Rückstand wog 1,2 gr. Derselbe wurde aus wenig kochendem Wasser unter Zugabe von etwas Tierkohle bis zum konstanten Smp. 177 ° (R) umkristallisiert: Nahezu weisse, flache Nadeln, löslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser; α-Naphthol erzeugt in alkalischer Lösung tiefblaue Farbe; $FeCl_3$ gibt beim Erwärmen intensiven Chinongeruch; der Körper stellt also unzweifelhaft ein (methyliertes) p-Amidophenol [1])



[1]) Friedländer u. Zeitlin, B. 27, 194; Städel u. Kolb, A. 259, 217.

dar, welches (von Herrn Prof. Bamberger) genau identifiziert wurde mit einem Präparat



erhalten aus o-Tolylhydroxylamin und einem zweiten aus methyliertem p-Oxyazobenzol.

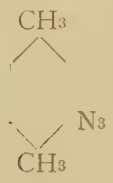
Rekapitulation:

Aus 20 gr o-Toluoldiazoimid wurden erhalten:

o-Kresol (?)	0,5 gr
1-Methyl-2-5-Phenetidin	4,8 gr
2-Amido-5-Kresol	1,2 gr

Rest: Nicht bestimmbare Körper, Harze etc.

Einwirkung von äthylalkoholischer Schwefelsäure auf p-Xyloldiazoimid



15 gr p-Xyloldiazoimid wurden mit der vierfachen Gewichtsmenge äthylalkoholischer Schwefelsäure — 1 vol. conc. H_2SO_4 auf 2 vol. entwässerten Alkohols — gemischt, unter $CaCl_2$-Verschluss ca. 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, von Zeit zu Zeit umgeschüttelt u. s. w. Die Mischung durchlief eine ähnliche Farbenskala von grün, grünblau, indigoblau, violett,

wie sie beim Versuche mit o-Toluoldiazoimid auftrat. In gleicher Weise war auch die Entwicklung von Stickgas zu beobachten. Die Reaktion, welche nach 5stündigem Stehen in der Kälte fast ganz zum Stillstande kam, wurde durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade derart beschleunigt, dass nach etwa 2 Stunden die Zersetzung des Diazoimids vollendet war.

In derselben Weise wie beim vorigen Versuche dunstete ich den Alkohol dann ab und ersetzte ihn durch Wasser. Hiebei schieden sich (zum Unterschiede von o-Toluoldiazoimid) nur geringe Mengen von Harzen ab, die durch Filtrieren entfernt wurden.

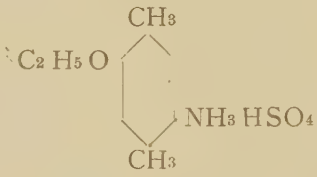
Das klare (mit verd. H_2SO_4 noch übersauer gemachte) Filtrat wurde nun mit Aether geschüttelt. Dadurch wurde ein fester, gelbgefärbter Niederschlag erzeugt [N a],[1]) von welchem ich die wässrige Lösung abfiltrierte und erschöpfend mit Aether extrahierte — Aether A. Beim Neutralisieren der sauren Mutterlauge von Aether A mit conc. NaOH-Lösung entstand wieder ein dicker Niederschlag eines gelbweiss gefärbten, kristallinischen Körpers [N b][2]), welcher von der (schwach alkalischen) Lösung durch Absaugen getrennt wurde. Letztere wurde noch mit überschüssiger verd. NaOH versetzt und alkalisch ausgeäthert — Aether B, hierauf noch kohlensauer gemacht und wieder ausgeäthert — Aether C.

Niederschlag N a. (1,2 gr.)

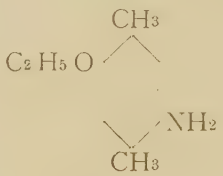
Ein gelbweisser, in Aether und kaltem Wasser schwer löslicher Körper, der aus heissem Wasser in

[1]) Identifizierung unten.
[2]) Identifizierung pag. 54.

mikroskopisch kleinen Nädelchen kristallisierte. Eisenchlorid erzeugte in der wässrigen Suspension nach einigen Augenblicken eine blaue, etwas violettstichige Farbe, $BaCl_2$ in der heissen, wässrigen Lösung einen deutlichen Niederschlag. Durch diese Reaktionen verriet sich der Körper als schwefelsaures (p-Dimethyl)-p-Phenetidin



Durch Kochen mit verd. NaOH konnte daraus die entsprechende Base, das p-Dimethyl-p-Phenetidin

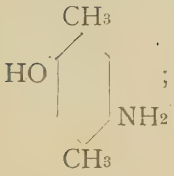


in Freiheit gesetzt und mit dem aus Aether B (vide pag. 63) erhaltenen Produkte identifiziert werden.

Niederschlag N b.

Die Substanz war schwer löslich in Aether, kaltem Wasser, mässig löslich in heissem und kristallisierte daraus beim Erkalten in broncefarbenen, glänzenden Schuppen vom konstanten Smp. 240°; löslich in Säuren und Alkalien; α-Naphtol erzeugte in der alkalischen Lösung sofort tiefblaue Färbung, $FeCl_3$ beim Erwärmen Chinongeruch. Dieses Verhalten kennzeichnete den Körper unzweideutig als p-Amino-p-Xylenol[1])

[1]) Goldschmidt und Schmid, B. **18**, 570; vergl. auch Baum, Diss. pag. 31 u. ff.



; Reinausbeute: 5,2 gr.

Verarbeitung von Aether A.

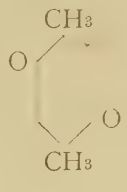
Aether A hinterliess nach dem Trocknen und Abdestillieren eine dickflüssige, rotgefärbte Masse; an der Wandung des Kölbchens zeigte sich eine geringe Sublimation von gelben Kristallnadeln; zugleich war deutlicher Geruch nach Chinon wahrzunehmen.

Die Masse (ca. 0,8 gr) wurde nun mit wenig Wasser gekocht und heiss filtriert: Filtrat = Fa, Filterrückstand = Fr.

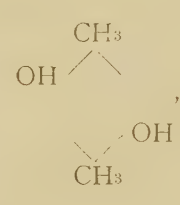
Das Filtrat schied nach längerem Stehen in Eiswasser eine minimale Menge eines ziegelroten Pulvers aus, welches bei über 180° schmolz (vorher sich schwärzend) und nur schwach nach Chinon roch (stellte wahrscheinlich unreines Xylohydrochinon dar).

Da das gesuchte Chinon in der Mutterlauge dieser Kristalle stecken musste, so ätherte ich diese rasch aus, verdampfte den Aether und kristallisierte den geringen, festen Rückstand nochmals aus heissem Wasser um. Ich erhielt ein rosafarbenes Kristallpulver vom Smp. 200—203° (bei 180° sich schwärzend). Dieses Pulver gab mit Natronlauge zuerst eine grünlich braune Lösung, die dann allmälig dunkler und dunkler, dann wieder heller wurde und zuletzt rote (Permanganatfarbe) annahm: Typische Reaktion auf Xylohydrochinon. Beim Erwärmen mit Wasser entwickelte sich starker Geruch

nach Chinon. Der wässrige Auszug von A enthielt also neben Xylochinon



auch dessen Generator, das primär entstandene Xylohydrochinon



welches durch den Luftsauerstoff teilweise zu Xylochinon oxydiert worden war.

Filterrückstand F_r. (0,6 gr.)

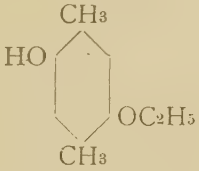
Der in heissem Wasser unlösliche, ölige Rückstand F_r (vide pag. 55) wurde mit Dampf destilliert. Der aus dem Destillat mit Aether aufgenommene flüchtige Anteil erstarrte nach dem Verdunsten des Aethers zu einer strahlig kristallinischen Masse, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus warmem Petroläther in schönen, weissen, seidenglänzenden, meist radial gruppierten Nadeln vom konst. Smp. 81,5--82 ° (Z.) erhalten wurde. Die also gereinigte Substanz war spielend löslich in Aether, Alkohol etc., schwerlöslich in kaltem Petroläther, ebenso löslich in Alkalien, aus alkalischer Lösung durch Säuren in feinen, glänzenden Nadeln fällbar; $FeCl_3$ erzeugte bei schwachem Erwärmen intensiven Chinongeruch.

Analyse:

Angewandte Subst. = 0,0726 gr

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$
H_2O = 0,0561 gr	H = 8,58 %	8,43 %
CO_2 = 0,1920 gr	C = 72,12 %	72,28 %

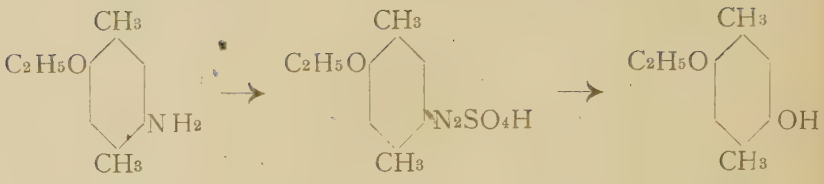
Nach all diesen Reaktionen war in dem Körper der (bisher nicht dargestellte) Xylohydrochinon(mono)-äthylester



anzunehmen. Um dies mit Sicherheit feststellen, sowie sich über die Art seiner Entstehung Rechenschaft geben zu können, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Darstellung von Xylohydrochinonmonoäthylester aus p-Dimethyl-p-Phenetidin.

0,5 gr p-Dimethyl-p-Phenetidin (erhalten aus Aether B pag. 62) wurden in verdünnter H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst (beim Erkalten fiel ein grosser Teil des Sulfats aus), mit $NaNO_2$ diazotiert (wobei alles Sulfat glatt in Lösung ging), die Diazolösung durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler zersetzt und hierauf ein kräftiger Dampfstrom durchgetrieben. Aus dem Destillate wurde durch Ausäthern etc. eine Substanz gewonnen, die, aus Petroläther kristallisiert, den Smp. 81—82 ° zeigte; der auf diese Weise erhaltene Xylohydrochinonmonoäthylester:



erwies sich durch seinen Schmelzpunkt, seine Reaktionen und Kristallhabitus als vollkommen identisch mit dem aus Fr isolierten, flüchtigen Körper, dessen Konstitution somit erwiesen war.

2. Aethylierungsversuch von Xylohydrochinon.

Da obiger Xylohydrochinonäthylester seine Entstehung entweder der direkten Einwirkung von alkoholischer H_2SO_4 auf Xyloldiazoimid oder der bloss sekundären Esterifizierung des zugleich entstandenen Xylohydrochinons[1]) verdanken konnte, so wurde nun versucht, diese Reaktion mit fertigem Xylohydrochinon durchzuführen:

0,7 g Xylohydrochinon wurden (um genau dieselben Versuchsbedingungen zu haben) mit der vierfachen Gewichtsmenge alkoholischer Schwefelsäure übergossen, mehrere Stunden in der Kälte stehen gelassen, sodann auf dem Wasserbade anfangs schwach, später bis zur vollen Wasserbadtemperatur gut 3 Stunden erwärmt. Dann wurde der überschüssige Alkohol unter Wasserzusatz abgedunstet und schliesslich die wässrig-schwefelsaure Lösung abgekocht. Sehr bald setzten sich im Kühler und in der Vorlage prachtvolle, schneeweisse Nadeln an; dieselben wurden abgesaugt und das Filtrat ausgeäthert. Die auf dem Filter gesammelten Kristalle

[1]) Die Esterifizierung von Phenolen mit alkohol. H_2SO_4 war, soweit aus der Litteratur ersichtlich ist, bisher nicht versucht worden.

schmolzen nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther konstant bei 81—82 °. Ebenso stimmten sie in ihren Reaktionen genau überein mit denjenigen Produkten, die aus Aether A (pag. 57) und aus p-Dimethyl-p-Phenetidin erhalten wurden. Die drei Präparate mit einander gemischt, ergaben denselben Schmelzpunkt 81 – 82 °.

Aus dem ätherischen Extrakte des Filtrates wurde eine schwach anisartig (Xylohydrochinondiäthylester?) riechende Masse erhalten, die nach dem Umkristallisieren ebenfalls (zur Hauptsache) Xylohydrochinonmonoäthylester lieferte.

Im Kolbenrückstande befanden sich in wässrig-schwefelsaurer Lösung noch 0,4 gr unverändertes Xylohydrochinon, die durch Ausäthern zurückgewonnen wurden.

Das Resultat der Reaktion, nach ca. 12stündigem Stehen in der Kälte und 3stündigem Erwärmen von 0,7 gr Xylohydrochinon mit alkoholischer Schwefelsäure war:

0,4 gr Monoäthylester,
(Spuren von Diäthylester),
0,4 gr unverändertes Xylohydrochinon.

Mithin war ungefähr die Hälfte des angewandten Xylohydrochinons esterifiziert worden. Dieses Resultat lässt keine sichern Schlüsse auf die Entstehung des in Aether A gefundenen Xylohydrochinonmonoäthylesters ziehen (vergl. theoret. Teil).

3. Aethylierung von Hydrochinon mit alkoholischer Schwefelsäure.

Um zu erforschen, ob nicht etwa die leichte Aethylierbarkeit durch alkoholische Schwefelsäure eine spezifische Eigentümlichkeit des Xylohydrochinons sei, wurde noch

ein gleicher Versuch mit dem einfachern Homologen, dem Hydrochinon, angestellt.

5 gr Hydrochinon wurden mit der 4-fachen Gewichtsmenge alkoholischer Schwefelsäure — 1 vol. conc. H_2SO_4 auf 2 vol. abs. Alkohol — auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 8 Stunden erwärmt, nachher der überschüssige Alkohol abgedunstet und die wässrig-schwefelsaure Lösung mit Dampf destilliert. Destillat und Kolbenrückstand wurden ausgeäthert. Ersteres gab einen allmälig erstarrenden, esterartig riechenden Aetherrückstand von 0,8 g, welcher nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin in schneeweissen, glänzenden, flachen Nadeln vom konstanten Smp. 65—66 ° erhalten wurde; löslich in Na OH, durch Säuren fällbar, ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol etc. Ein Tropfen $FeCl_3$ erzeugt in der wässrigen Suspension zuerst hellblaue Färbung, welche bald unter Trübung in blau, grün und grünlich-grau übergeht. Beim Erwärmen mit $FeCl_3$ entwickelt sich Chinongeruch Dieses Verhalten kennzeichnete den Körper unzweifelhaft als Hydrochinonmonoäthylester [1])

Aus dem Kolbenrückstand konnten 3,7 g unverändertes Hydrochinon zurückgewonnen werden.

Dieser Rest des Hydrochinons wurde nochmals 25 Stunden mit frischer alkohol. H_2SO_4 erhitzt und nach-

[1]) Hantsch, J. pr. [2] 22, 462; Wichelhaus B. 12, 1501.

her direkt mit Dampf fraktioniert. Zuerst gingen anisartig riechende alkoholische Dämpfe, sodann weisse Kristallblättchen und zuletzt klare, wässrige Lösung über.

Die Kristallblättchen der ersten Fraktion wurden abfiltriert (= K), das Filtrat durch Eindunsten vom Alkohol befreit und nachher mit der zweiten Fraktion vereinigt und erschöpfend ausgeäthert (= D). Auch der unflüchtige Kolbenrückstand wurde mit Aether aufgenommen (= R).

Die Kristalle K, 0,2 gr, wurden aus Petroläther bis zum konstanten Smp. 71 ° umkristallisiert: Anisartig riechende, perlmutterglänzende Blättchen, unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, mit $FeCl_3$ nicht auf Chinon reagierend, sehr flüchtig mit Wasserdampf, offenbar identisch mit Hydrochinondiäthylester [1])

Der Aetherrückstand D wog 1,3 gr und stellte ein Gemisch von (viel) Hydrochinonmono- und (wenig) Diäthylester dar. Die Trennung geschah durch Auskochen mit Wasser, wobei eine wässrige Lösung Dl und ein wasserunlösliches Oel Dn erhalten wurden.

Aus Dl kristallisierten beim Erkalten seidenglänzende Blättchen vom Smp. 65—66 ° aus, in jeder Beziehung sich gleich verhaltend mit dem pag. 60 charakterisierten Hydrochinonmonoäthylester

[1]) Nietzki A. 215, 145, Wichelhaus B. 12, 1501, Bretzina, Monatshefte f. Chemie 1901, 197.

Dn konnte wegen der geringen Menge nicht mehr genau untersucht werden, war aber zweifelsohne der Hauptsache nach Hydrochinonmonoäthylester und wurde daher gemeinsam mit K verarbeitet.

Der nichtflüchtige Kolbenrückstand R lieferte 1,2 gr unverändertes Hydrochinon; der Rest war verharzt.

Ergebnis der Aethylierungsversuche von Hydrochinon mit alkoholischer Schwefelsäure:

1) 8stünd. Erwärmen v. 5 gr: { 0,7 gr Monoäthylester; 3,7 gr Hydrochinon; Rest: Harze.

2) 25stünd. Erwärmen v. 3,7 gr: { 1,3 gr Monoäthylester; 0,3 gr Diäthylester; 1,2 gr Hydrochinon; Rest: Harze.

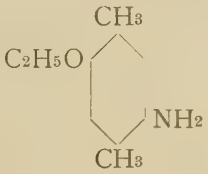
Vergleichen wir diese Resultate mit demjenigen beim Xylohydrochinon, so scheint in der That das letztere vor dem Hydrochinon den Vorzug der leichtern Aethylierbarkeit durch alkoholische Schwefelsäure zu besitzen.

Verarbeitung von Aether B.

Im Rückstand von Aether B war Aminoxylenol nachzuweisen (α-Naphtholreaktion). Durch Destillation der Rohbase mit Dampf wurden 3,6 gr flüchtiges, beim Trocknen im Vacuumexsiccator kristallinisch erstarrendes p-Dimethyl-p-Phenetidin erhalten, das nunmehr frei von Aminoxylenol war.

Die Base kristallisierte aus erkaltendem Ligroin in wundervollen, briefcouvertförmigen, häufig zu Durchwachsungszwillingen vereinigten, farblosen Tafeln vom konst.

Smp. 69,5 ° (R.) und war dadurch, wie durch die nachfolgenden Reaktionen mit p-Dimethyl-p-Phenetidin[1])



identifiziert.

Verhalten gegen $FeCl_3$: Ein Tropfen dieses Reagens erzeugt in der wässrigen Suspension der Base eine tiefblaue, an »Fehling« erinnernde Färbung; das Blau geht beim Stehen in der Kälte allmälig (rascher beim Erwärmen) in Rot über, indem sich an der Oberfläche ein kupferrotes Häutchen absondert. Schwerlösliches Sulfat und Chlorid, immerhin in heisser verdünnter H_2SO_4 deutlich löslich und das Sulfat beim Abkühlen in weissen, feinen Nadeln ausfallend.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,1300 gr.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{15}ON$
CO_2 = 0,3436 gr	C = 72,08 %	72,73 %
H_2O = 0,1065 gr	H = 9,10 %	9,09 %

Verarbeitung von Aether C.

Aus Aether C wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels eine dickflüssige, ölige Masse erhalten von äusserst stechendem (an Essigäther erinnerndem) Geruche (Xylochinongeruch?). Verdünnen mit Aether erzeugte ganz geringe, flockige Fällung, die nach dem

[1]) Baum, Diss. pag. 46.

Filtrieren auf dem Filter wieder ölig-harzig wurde. Den an sich geringen (nur 0,3 gr betragenden) Rückstand versuchte ich durch Dampfdestillation zu reinigen, doch erhielt ich stets nur einen öligen, intensiv chinonartig riechenden Körper, der nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Rekapitulation:

Aus 15 gr Xyloldiazoimid wurden erhalten:

ca. 0,15 gr Xylohydrochinon (nebst Xylochinon)
0,5 gr Xylohydrochinonmonoäthylester.
4,6 gr p-Dimethyl-p-Phenetidin (zum Teil in Form des Sulfats).
5,2 gr p-Amido-p-Xylenol;
Rest: nicht bestimmbare Produkte, Harze u. s. f.

Einwirkung von methylalkoholischer Schwefelsäure auf p-Xyloldiazoimid.

5 gr p-Xyloldiazoimid wurden mit der 4-fachen Gewichtsmenge methylalkoholischer Schwefelsäure — 1 vol. conc. H_2SO_4 auf 2 vol. über Ca O entwässerten Methylalkohols — gemischt und im übrigen genau gleich behandelt wie in den früheren Versuchen mit äthylalkoholischer Schwefelsäure. Die Einwirkung verlief im ganzen sehr träge; zur vollständigen Auflösung des Diazoimids waren 5stündiges Stehen in der Kälte und 4stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich. Die früher beobachteten Farbumschlage beschränkten sich hier auf einen allmäligen Uebergang von braungelb in braunrot. Hingegen trat die Stickstoffentwicklung in gewohnter Weise ein.

Das Reaktionsgemisch wurde ebenfalls nach der bisherigen Methode verarbeitet und daher ein Aether A mit neutralen und sauren, ein Aether B mit basischen und ein Aether C mit schwach sauren, schwach basischen Produkten erhalten. Auch hier schieden sich beim Schütteln der schwefelsauren Lösung mit Aether geringe (0,2 gr) Mengen eines festen Körpers aus, die an der Blaufärbung mit $FeCl_3$, an der Trübung der heissen wässrigen Lösung durch $BaCl_2$ als (methyliertes) Anisidinsulfat erkannt wurden.

Verarbeitung von Aether A.

Nach dem Trocknen und Abdestillieren desselben hinterblieb eine dickliche, intensiv (und rein) phenolartig riechende Masse von 0,8 gr, löslich zum Teil in NaOH mit violettroter Farbe.

Der Rückstand wurde mit verd. NaOH angerieben und, weil das Gemisch sich nicht filtrieren liess, mit Aether geschüttelt. Aus dieser Behandlung gingen hervor:

a) Aether- und alkaliunlösliche Harzflocken, ca. 0,3 gr, die nicht weiter untersucht wurden.

b) Aetherische Lösung A: diese enthielt 0,3 gr einer öligen, selbst nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrenden Substanz, deren Geruch sowohl auf Phenol wie auf Diazoimid schliessen liess.

Auf die vermuteten Phenole wurde nun in folgender Weise gefahndet:

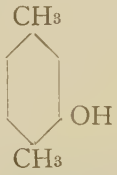
Aetherrückstand A wurde mit Dampf fraktioniert, die zuerst übergegangenen Anteile mit Aether aufgenommen. Nach dem Eindampfen des Aethers verblieb wieder eine ölige, nun aber deutlich nach Phenol rie-

chende Masse. Diese wurde mit verd. NaOH angerieben und filtriert:

α) Alkali-unlöslicher Teil A_n, ölig, deutlich nach Diazoimid riechend, ca. 0,2 gr.

β) Alkalilösung A_s; diese wurde mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Es entstand zuerst eine milchige Trübung, bald aber schieden sich feine, weisse Nädelchen ab, die gewaschen und getrocknet den Smp. 73 ° (ziemlich scharf) zeigten; gegen $FeCl_3$ indifferent, aber sehr deutlich nach Phenol riechend.

Sehr wahrscheinlich hatte man es hier mit Para-(1-4-2)-Xylenol



zu tun, welchen Körper *Nölting*, *Witt* und *Forel*[1]) charakterisieren, als »grosse, flache Nadeln (aus wässrigem Alkohol), Smp. 74,5 °, die wässrige Lösung $FeCl_3$ nicht färbend.« Zur genaueren Identifizierung reichte die Substanzmenge leider nicht aus.

c) Alkalilösung W. Beim Ansäuern mit HCl entstand ein orangefarbener Niederschlag; nach dem Absaugen und Trocknen erschien der grösste Teil der Fällung als ziegelrotes, phenolartig riechendes Kristallpulver, welches von einer hübschen, leider sehr geringen Efflorescenz feiner, weisser Nädelchen (wahrscheinlich 1—4—2 Xylenol) überzogen war. Die Masse wurde etwa 10 Minuten mit viel Ligroin gekocht, bis alles in Lösung

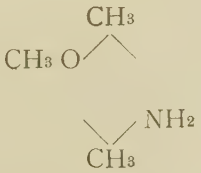
[1]) B. 18, 2, 2665.

ging, dann heiss filtriert und erkalten gelassen. Aus dem Filtrate schieden sich allmälig flache, orangefarbene Nädelchen vom Smp. 249 ° ab. Beim Erhitzen auf 170 ° begann die Schmelzprobe in glänzenden, flachen, orangefarbenen Nadeln zu sublimieren. Der Körper zeigte keinen Geruch mehr nach Phenol, gab mit NaOH (und Luft) eine schwach rotviolette Farbe, beim Ansäuern als rotgelbes Kristallpulver ausfallend; löslich in viel kochendem Wasser; $FeCl_3$ gab keine Reaktion.

Auch dieses interessante (phenolartige) Produkt konnte wegen Substanzmangel nicht weiter untersucht werden.

Verarbeitung von Aether B.

Aus der verdunstenden ätherischen Lösung B blieb eine violettschwarze, strahlig kristallinische Masse zurück, ca. 2,5 gr. Die Reinigung der Rohbase geschah wie in den frühern Fällen durch Ueberkochen mit Wasser. Die reine Substanz, aus warmem Petroläther umkristallisiert, stellte farblose, kurze Prismen vom konst. Smp. 72 ° dar: p-Dimethyl-p-Anisidin



Die Identität des Körpers mit einem aus p-Xylylhydroxylamin und methylalkoholischer Schwefelsäure erhaltenen Produkte [1]) wurde auch noch durch folgende

[1]) Welches mir von Herrn Prof. Bamberger zur Verfügung gestellt wurde.

mit beiden Körpern neben einander vorgenommenen Reaktionen festgestellt:

$FeCl_3$ erzeugt in der wässrigen Suspension fast momentan eine tief violett-blaue Färbung; nach längerem Stehen in der Kälte (rasch beim Erwärmen) geht die blaue Farbe in schmutziges Rot über unter Absonderung eines kupferroten Häutchens und roter, krystallinischer Flocken; bei Gegenwart von überschüssiger HCl tritt die Färbung erst nach einigen Augenblicken in mehr rotstichiger Nüance ein, der Farbumschlag in Rot dagegen sehr bald. Kochen mit $FeCl_3$ ruft starken Chinongeruch hervor. Die Base löst sich leicht in verd. HCl, durch verd. H_2SO_4 als Sulfat in weissen Blättchen fällbar. Smp. des Sulfates: 280--282 ° (sich zersetzend).

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}NO$
Angewandte Subst. 0,0942 gr.		
CO_2 = 0,2459 gr.	C = 71,21 %	71,52 %
H_2O = 0,0726 gr.	H = 8,61 %	8,63 %

Verarbeitung von Aether C.

Der feste, gelbbraune Aetherrückstand wog nur 0,4 gr, zum grössern Teile aus Harzen bestehend. Einmaliges Umkristallisieren aus heissem, wässrigem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle ergab ein gelblich-weisses Kristallpulver vom Smp. 237 °. (Wegen Mangel an Substanz konnte der Kristallisationsversuch nicht wiederholt werden.) Die Identität mit p-Amido-p-Xylenol, auf welche der Schmelzpunkt der Substanz hinwies, wurde durch die folgenden Reaktionen erhärtet:

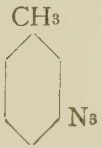
a-Naphtol erzeugte in alkoholischer Lösung tiefblaue Farbe; $FeCl_3$ entwickelte beim Erwärmen Chinongeruch; löslich in Säuren und überschüssigen Alkalien.

Rekapitulation:

Aus 5 gr p-Xyloldiazoimid und methylalkoholischer H_2SO_4 wurden erhalten:

2,5 gr p-Dimethyl-p-Phenetidin,
0,2 gr Substanz vom Smp. 249 °,
0,2 gr p-Amido-p-Xylenol,
0,05 gr (1-4-2) Xylenol (?)
0,3 gr unverändertes Diazoimid.
Rest: Harze etc.

Einwirkung von äthylalkoholischer Schwefelsäure auf meta-Toluoldiazoimid.



10 gr m-Toluoldiazoimid überliess ich genau unter den bisher gewählten Bedingungen der Einwirkung äthylalkoholischer Schwefelsäure von derselben Koncentration (1 vol. H_2SO_4 + 2 vol. Alkohol). Die Mischung blieb drei Tage in der Kälte stehen; nach dieser Zeit hatte die alkoholisch-schwefelsaure Lösung eine tief blaugrüne Farbe angenommen, während noch eine Oelschicht von unzersetztem Diazoimid darüber lagerte. Die Reaktion wurde nun durch $1^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Man erhielt zuletzt eine braun-

violette syrupdicke Lösung, die nach der gewohnten Methode nun verarbeitet wurde.

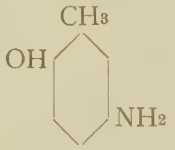
Beim Abdunsten und Ersetzen des überschüssigen Alkohols durch Wasser schieden sich nicht unerhebliche Quantitäten von Harz ab (ca. 0,8 gr), die durch Filtrieren beseitigt wurden. Dem Filtrat setzte ich wie bisher noch genügend verd. H_2SO_4 zu und ätherte sauer aus: Aether A.

Während dem Neutralisieren mit conc. Natronlauge fiel ein braunschwarzer Körper aus, der sich auch nach Zusatz überschüssiger NaOH nicht wieder auflöste. Der Niederschlag wurde daher abgesaugt (= N_a), das Filtrat alkalisch ausgeäthert, Aether B.

Beim Karbonisieren der ätzalkalischen Lösung trat neuerdings eine braunschwarze, flockige Fällung ein, die beim Absaugen auf dem Filter als schwarzer, voluminöser Körper von erdigem Geruche zurückblieb (= N_b). Das Filtrat ward kohlensauer erschöpfend ausgeäthert: Aether C.

Niederschlag N_a.

Die mit Wasser und Aether ausgewaschene Substanz gab mit *α*-Naphtol tiefblaue Färbung, mit $FeCl_3$ Chinon stellte also (der Hauptsache nach) 3-Amido-1-6-kresol



dar.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus heissem Wasser unter Mithilfe von Tierkohle wurden nahezu

weisse, glänzende, flache Nadeln erhalten, die konstant bei 179—180 ° schmolzen unter vorausgehender Schwarzfärbung und teilweiser Sublimation. Reaktionen der gereinigten Substanz:

1. Mit *α*-Naphtol in alkalischer Lösung tiefblaue Farbe; mit $FeCl_3$ unter Erwärmen Chinongeruch;
2. löslich in Säuren und Alkalien;
3. unbeständig sowohl in saurer wie alkalischer Lösung; die saure Lösung färbt sich bald rot, die alkalische blaugrün.

Die Reinausbeute an diesem (1-3-6)-Amidokresol[1]) betrug 1,4 gr.

Niederschlag N b.

Eine Probe der kohlensauren Fällung löste sich in NaOH mit dunkel grünlichbrauner Farbe und fiel durch Ansäuern in amorphen Flocken wieder aus. Spuren von Amidokresol (erkenntlich an *α*-Naphtolfärbung) wurden durch Auskochen mit Wasser entfernt. Der wasserunlösliche Rest wurde wieder in verd. NaOH gelöst und filtriert; das Filtrat schied beim Ansäuern amorphe, braunschwarze Flocken aus; nach dem Auswaschen und Trocknen derselben resultierte ein braunes Pulver von humusartigem Geruche, welches sich in keinem Medium kristallisationsfähig zeigte; löslich in NaOH mit dunkel grünlich-brauner Farbe, auf Zusatz von Säuren in amorpher Form ausfallend; der Körper zeigte somit das Verhalten von Huminsäure. Das trockene Pulver wog 0,8 gr.

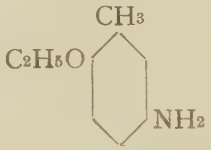
[1]) Nölting, Kohn, B. 17, 365; Gattermann, Ber. 27, 1930.

Aether A.

Der Rückstand, eine harzige, braunrote Masse von stechendem (Essigsäure?) Geruche, betrug nur 0,3 gr. Sie wurden durch Dampfdestillation getrennt in flüchtige und nichtflüchtige Anteile. Erstere, chinon- (oder phenol-) artig riechend, wurden aus heissem Wasser vergeblich zu kristallisieren gesucht; mangels Substanz musste die weitere Untersuchung aufgegeben werden. Der nichtflüchtige Anteil gab mit *a*-Naphthol und NaOH schwache Blaufärbung, mit $FeCl_3$ Chinongeruch, enthielt also etwas Amidokresol.

Aether B.

Aether B hinterliess nach dem Abdampfen eine ölige, violettschwarze, anilinartig riechende Masse, aus welcher durch Ueberkochen mit Wasser 1,4 gr flüchtige Base, 1-Methyl-3-6-Phenetidin[1])



ein violettrotes Oel, gewonnen wurden.

Die Base wurde acetyliert, das Acetylprodukt aus heissem Ligroin mehrmals umkristallisiert: Schneeweisse, seidenglänzende Blättchen (Nadeln aus Benzol) vom konstanten Smp. 109—110° (R. corr.), also reines 1-Methyl-3-6-Acetylphenetidid.

Die Stickstoffbestimmung ergab:
Angewandte Subst. 0,1291 gr.
t = 22° (B = 721 mm) N = 8,8 ccm

[1]) Städel, A. 217, 217.

% Gehalt:	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$
N =	7,30 %	7,25 %

Eine Probe der Acetylverbindung wurde durch 7stündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift und dadurch die reine Phenetidinbase als gelbrotes anilinartig riechendes Oel erhalten.

Reaktionen: $FeCl_3$ gibt in wässriger Suspension eine tief violettblaue Färbung schon nach wenigen Sekunden; die Farbnüance erinnert an ammoniakalische Kupferlösung; nach ein paar Augenblicken wird dieselbe rotviolett unter Abscheidung einer Haut. In HCl-Lösung tritt mehr rotstichig-violette Färbung ein. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der sauren Lösung (unter Gelbfärbung derselben) rote, kristallinische Flocken ab, während die wässrige Suspension sich grün färbte unter Abscheidung violettschwarzer Flocken. Beim Erwärmen mit $FeCl_3$ ensteht Chinongeruch.

Verarbeitung von Aether C.

Aus Aether C wurden ca. 1,1 gr 3-Amido-1-6-kresol gewonnen, identisch, wie Schmelzpunkt (179 bis 180 °) und Reaktionen ergaben mit dem aus Na (pag. 70) erhaltenen Präparate.

Rekapitulation:

10 gr m-Toluoldiazoimid gaben:
- 1,4 gr 1-Methyl-3-6-Phenetidin,
- 2,5 gr (1-3-6)Amidokresol,
- 0,8 gr Huminsubstanz.

Rest: Nicht erkennbare Produkte, Harze etc.

Einwirkung von methylalkoholischer Schwefelsäure auf m-Toluoldiazoimid.

8 gr m-Toluoldiazoimid, versetzt mit der 4fachen Gewichtsmenge methylalkoholischer Schwefelsäure [1 vol. H_2SO_4 + 2 vol. entw. Methylalkohol], werden ca. 5 Stunden unter wiederholtem Umschütteln in trockener Luft stehen gelassen. Ausser schwacher Schaumbildung (Abgabe von N) tritt in der Kälte keine Veränderung ein. Durch allmäliges Anwärmen auf dem Wasserbade wird die Gasentwicklung gesteigert, die bisher gelbliche Mischung verdunkelt sich in grünlichbraun — rotbraun — braunviolett. Nach 3 Stunden sind alle Oeltropfen verschwunden, die Gasentbindung hört auf.

Ohne Harzausscheidung lässt sich der überschüssige Alkohol abdunsten und durch Wasser ersetzen. Die noch übersauer gemachte Lösung wird nun ausgeäthert: Aether A, nach erschöpfender Extraktion alkalisiert und wieder mit Aether geschüttelt: Aether B, zuletzt noch karbonisiert durch Ansäuern mit conc. HCl und Neutralisieren der überschüssigen Säure mit Soda. Es entsteht hiebei eine schwarze, flockige Fällung (N). Diese wird abfiltriert, das kohlensaure Filtrat nochmals ausgeäthert: Aether C.

Niederschlag N.

Ein braunes Pulver, amorph, löslich in NaOH mit dunkel grünlichbrauner Farbe, durch HCl wieder amorph ausfallend, allem Anscheine nach identisch mit der pag. 71 charakterisierten Huminsubstanz.

Aether A.

Aether A hinterliess nach dem Verdampfen 0,5 gr Oel von scharfem, halb phenol-, halb chinonartigem Geruche. An der Wandung des Kolbens erschien eine geringe Sublimation von gelbroten Kristallnadeln (Chinon?).

Der Rückstand wurde mit Dampf behandelt. Der flüchtige Anteil stellte wieder ein deutlich nach Phenol (und Diazoimid) riechendes Oel dar. Dieses rieb ich mit verdünntem NaOH an und filtrierte durch ein angefeuchtetes Filter:

a) Filterrückstand (alkali-unlöslich); ca. 0,1 gr. eines diazoimidähnlich riechenden Oeles; wurde nicht näher untersucht.

b) Filtrat (Alkali-Lösung). In diesem rief überschüssige HCl eine schwache Trübung hervor. Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether u. s. w. ergab ein braunrotes, intensiv phenolartig riechendes Oel; eine Probe hievon mit $FeCl_3$ und Wasser geschüttelt gab keine Farbreaktion, beim Erwärmen aber starken Chinongeruch; am Ueberkocher mit $FeCl_3$ erhitzt, destillierte gelbgefärbte, wässrige Lösung von intensivem Chinongeruche über; NaOH erzeugte darin sofort tief grünlichbraune, bald in rotbraun übergehende Färbung: Reaktion auf Chinone.

Das Verhalten des Körpers war interessant, weil er (dem Geruche nach) ein Phenol enthielt, welches mit $FeCl_3$ Chinon ergab. Die Chinonbildung mit $FeCl_3$ wurde noch in folgender Weise auf das schärfste nachgewiesen:

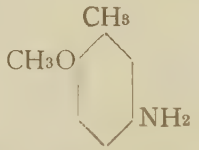
Es wurde eine weitere Probe mit $FeCl_3$ kurze Zeit gekocht, die Mischung hierauf ausgeäthert, die Aether-

lösung in einer Schale mit darüber gestülptem Trichter verdunstet. Nach Verdampfung des Aethers erschien am Trichter eine minimale, hellgelbe, kristallinische Sublimation, deren Schmelzpunkt bei ca. 62 ° lag; (Smp. d. Toluchinons: 69 °). Ein Tropfen Anilin erzeugte in der wässrigen Lösung eine dunkel rötlichbraune Fällung (von Toluanilidochinon?). Es lag ausser Zweifel, dass hier Toluchinon entstanden war und zwar, wie wir vermuteten, aus Toluhydrochinonmonomethylester durch Oxydation mit $FeCl_3$. Mangels Substanz war es leider unmöglich, dieses theoretisch wichtige Analogon des früher (pag. 57) beschriebenen Xylohydrochinonmonoäthylesters näher zu untersuchen.

Aether B.

Der basische Rückstand, ein dickflüssiger, anilinartig riechender Syrup, wog 4 gr.

Nach dem Ueberkochen mit Dampf wurden 2,7 gr einer kristallinisch (rosettenförmig) erstarrenden Base 1-Methyl-3-6-Anisidin



erhalten, welche nach dreimaligem Umkristallisieren aus heissem Ligroin fast reinweisse, kurze Nadeln (bei langsamer Abkühlung prachtvoll glänzende Kristallplatten) vom konst. Smp. 59—59,5 ° (R corr.), darstellte; schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser und, wie es schien, auch löslich in kaltem. Die Identität mit m-Methylanisidin

schien uns durch folgende Reaktionen mit $FeCl_3$ genügend erwiesen zu sein:

1. In wässriger Suspension rief $FeCl_3$ nach wenigen Sekunden tief blau-violette Färbung hervor, nach einigen Augenblicken Abscheidung von roten Flocken unter (durchsichtiger) Grünfärbung der Flüssigkeit.

2. In salzsaurer Lösung wird die Farbe viel rotstichiger violett, die Abscheidung von (roten) Flocken erfolgt nicht unter denselben Bedingungen (in gleicher Zeit), sondern erst später (Flocken mehr rotviolett) unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit.

3. Erwärmen mit $FeCl_3$ erzeugt Chinongeruch.

Analyse:

Angewandte Subst. 0,1207 gr.

	Gefunden:	Ber. für $C_8H_{11}NO$
CO_3 = 0,3090 gr.	C = 69,93 %	70,07 %
H_2O = 0,0912 gr.	H = 8,36 %	8,03 %

Aether C.

Aether C gab beim Verdunsten einen festen, kristallinischen Rückstand von 2,6 gr, bestehend aus fast reinem 1-3-6-Aminokresol, identisch mit dem (pag. 70) aus m-Toluoldiazoimid und äthylalkoholischer Schwefelsäure hervorgegangenen Präparate, was durch Schmelzpunkt (179—180 °), Kristallhabitus u. s. w. der aus Wasser kristallisierten Substanz und durch gleiches Verhalten gegen α-Naphtol und $FeCl_3$ hinreichend feststand.

Rekapitulation:

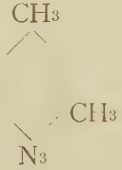
8 gr m-Toluoldiazoimid gaben:

1,7 gr (reines) 1-Methyl-3-6-Anisidin,

2,6 gr 1-3-6-Amidokresol,
0,1 gr unverändertes Diazoimid,
etwas Toluhydrochinonmonomethylester (?)
Rest: Huminsäuren, Harze etc.

3. Zersetzung des para-alkylierten as-m-Xyloldiazoimids durch äthylalkoholische Schwefelsäure.

200 gr as-m-Xyloldiazoimid



mischte ich in vierzig Portionen von je 5 gr mit der $3^1/_2$ bis 4-fachen Gewichtsmenge äthylalkoholischer Schwefelsäure — 1 vol. reine conc. H_2SO_4 + 2 vol. über CaO entwässerten Aethylalkohol — und liess sie bei Zimmertemperatur ca. 50 – 60 Stunden stehen. In Intervallen von je einer halben Stunde (Nachtstunden ausgenommen) wurde jede Probe kräftig durchgeschüttelt. Gleich beim Mischen trat bei jeder Portion eine lebhafte Gasentwicklung (Abgabe von N) unter merkbarem Anstiege der Temperatur ein, welch' letzterer Erscheinung aber durch sofortiges Einstellen in Eiswasser entgegen gearbeitet wurde. Nach etwa 50stündiger Behandlung in der Kälte schien die Reaktion, trotzdem noch in jeder Probe grössere oder geringere Mengen von ungelöstem Diazoimid übrig waren, fast ganz zum Stillstande gekommen zu sein. Die

Gasentwicklung erwachte aber sofort wieder, als die Mischungen in etwas höhere Temperatur (ca. 30—35 °) gebracht wurden. Ich setzte nun das Schütteln und Stehenlassen in erhöhter Temperatur so lange fort (etwa 1½ Stunden), bis sämtliche Oeltropfen verschwunden und beim wiederholten Schütteln keine neue Schaumbildung mehr hervorzurufen war. Die Farbe jeder Mischung ging bald nach beginnender Reaktion von braungelb in braunrot über und behielt diese Nüance bis zu Ende bei.

Verarbeitung der Reaktionsgemische.

Nachdem die Zersetzung des Diazoimids vollendet war, wurden die 40 Portionen zu je zweien (schliesslich zu dreien) in einem mit Kühler versehenen Vacuum-Fraktionierkolben vereinigt und der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade bei vermindertem Drucke abdestilliert, zugleich aber die Concentration der Schwefelsäure durch successiven Wasserzusatz verhindert. Die Druckverminderung bezweckte, den Alkohol möglichst rasch und bei möglichst niedriger Temperatur zur Verdunstung zu bringen. Zum Auffangen allfälliger, flüchtiger Reaktionsprodukte wurden zwei von einer Kältemischung umgebene Absaugkolben eingeschaltet.

Es sammelte sich auch wirklich in der ersten (dem Kühler benachbarten) Vorlage eine gelblichtrübe Flüssigkeit nebst gelben (spezifisch schwereren) Oeltropfen an. Das Condensat der zweiten Vorlage, welches fast den ganzen Alkohol enthielt, war nahezu klar, die Kolbenwandung hingegen mit einem (sehr geringen) Anfluge gelber Kristallnadeln bedeckt.

Im Kühlrohr des Destillierkolbens und an der Siedekapillare setzten sich farblose, flimmernde Kristallblättchen an. Ebenso schieden sich aus dem Kolbeninhalt, als die Verdünnung des Alkohols vorgeschritten war, oberflächlich von Harzen braunschwarz gefärbte, sonst aber farblose Kristallflocken aus.

Nachdem aus sämtlichen Proben der Alkohol abgedampft war, wurden die in den beiden Vorlagen angesammelten Destillate mit einander vereinigt und bezeichnet mit *D*.

Die im Kühlrohr und an der Siedekapillare sitzenden Blättchen wurden abgekratzt, auf Thon gestrichen und bezeichnet mit *k*.

Der Kolbeninhalt wurde von den darin ausgeschiedenen kristallinischen Flocken abfiltriert, die auf dem Filter gebliebenen Kristalle bezeichnet mit *K* und ebenfalls auf Thon gegeben.

Das (syrupdicke, braunrote) Filtrat von K versetzte ich mit überschüssiger verdünnter H_2SO_4 und ätherte es sodann systematisch aus:

1. Aus saurer Lösung mit ca. 80—90 Auszügen von Hand und 12stündiger Behandlung am kontinuierlichen Ausätherungsapparate. Das Extrahieren aus saurer Lösung wurde so lange fortgesetzt, bis der Aether nur noch Spuren harziger Substanz aufnahm, die weder mit NaOH + Luft noch mit Zinkstaub und Salmiak deutlich auf Xylochinol reagierte.[1]) Die sauren Aetherextrakte erhielten die Marke *A*.

[1]) Während dem Ausäthern aus saurer Lösung schien sich fortwährend Chinol neu zu bilden; denn die wässerige Mutterlauge, welcher abends nur noch Spuren von Chinol entnommen werden konnten, gab am folgenden Morgen wieder erhebliche Mengen dieses Körpers an den Aether ab.

2. Zur Mutterlauge von Aether A setzte ich allmälig unter Eiskühlung concentrierte Natronlauge im Ueberschuss zu. Es schieden sich hiebei beträchtliche Mengen schwarzer, zäher Klumpen aus, die durch Filtration entfernt werden mussten; auf dem Filter erstarrten dieselben bald zu einer spröden, pechartigen Masse, die nach dem Trocknen 2,5 gr wog = N_a.[1]) Das alkalische Filtrat von N_a wurde wieder erschöpfend ausgeäthert: Aether B.

3. Eine dritte Aetherextraktion geschah aus kohlensaurer Lösung und lieferte den Aether C.

Identifizierung der Kristalle k und K.

Die einander schon in Habitus, Farbe und (theerartigem) Geruch sehr ähnlichen Kristalle k und K zeigten auch denselben Schmelzpunkt 103—104 ° (als Rohprodukt) und dasselbe chemische Verhalten, weshalb sie auch sofort miteinander vereinigt und fortan gemeinsam als K benannt wurden. Die (Roh)-Ausbeute betrug 0,9 gr.

Sie liessen sich sehr leicht mit Wasserdampf übertreiben. In der Vorlage sammelten sich farblose, flimmernde Blättchen vom Smp. 105 –106 ° an, welche abgesaugt und getrocknet, noch 0,5 gr wogen. Das wässrige Filtrat enthielt nur 0,05 gr einer harzigen Masse (Kristalle also unlöslich in Wasser). Im Kolben blieben 0,3 gr brauner, ebenfalls nicht kristallisierbarer Flocken zurück.

Die mit Dampfdestillation gereinigten Kristalle K wurden aus warmem Petroläther bis zum konstanten

[1]) War unlöslich in Säuren und Alkalien und wurde nicht näher untersucht.

Smp. 106—107 ° (Z. [Bamberger]; Bad auf 85 ° vorgewärmt) umkristallisiert. Aus erkaltendem Petroläther erscheinen hübsche, quadratische Tafeln, farblos, sehr dünn und durchsichtig. Aus langsam erkaltendem Alkohol (welches Medium zur Kristallisation viel geeigneter ist) schiessen grosse, dünne, gerippte Platten an, meistens zu Penetrationszwillingen vereinigt.

Löslichkeitsverhältnisse: In Aether, Benzol, Ligroin etc. sehr leicht, in kaltem Petroläther erheblich, in heissem sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol mässig, in heissem leicht löslich. Unlöslich hingegen in Wasser, wässrigen Alkalien und Säuren.

Mit Wasserdampf fast so flüchtig wie Chinon; gegen $FeCl_3$ indifferent.

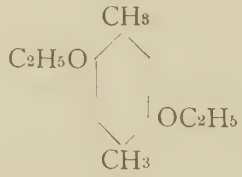
Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

Abgewogene Substanz = 0,1122 gr.

CO_2 = 0,3055 gr. C = 74,25 %

H_2O = 0,0959 gr. H = 9,50 %

Hieraus berechnet sich, wenn der Rest als O angenommen wird, die empirische Formel $C_{12}H_{18}O_2$. Analysenzahlen, physikalisches und chemisches Verhalten wiesen auf den in der Litteratur[1]) schon erwähnten Xylohydrochinondiäthylester hin von der Konstitution



[1]) Städel und Hölz, B. 18, 2923.

und der summarischen Formel $C_{12}H_{18}O_2$, dessen theoretische Zusammensetzung sich berechnet zu

C = 74,23 % H = 9,28 %, O = 16,49 %

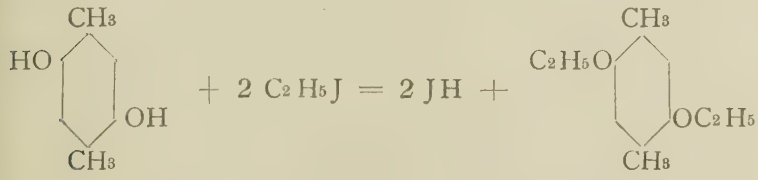
welche Zahlen vorzüglich mit den oben gefundenen übereinstimmen.

Die Richtigkeit dieser Vermutung bewiesen folgende Versuche:

1. **Synthese des Xylohydrochinondiäthylesters.**

1 gr Xylohydrochinon vom Smp. 211—212 ° wird in Alkohol gelöst, mit 1 gr alkoholischem Kali und 2,5 gr Aethyljodid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ca. 1½ Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch scheidet auf Zusatz von Wasser durchsichtige (pfeffermünzähnlich riechende), quadratische Blättchen aus. Diese werden abgesaugt, das Filtrat durch Eindunsten vom Alkohol grösstenteils befreit, worauf nochmals bedeutende Mengen blättriger Kristalle ausfallen. Die Ausbeute an rohem Aethylierungsprodukt beläuft sich auf ca. 1 gr.

Dasselbe wird sowohl aus Petroläther wie aus (90 %igem) Alkohol bis zum konstanten Smp. 106—107 ° (Z. [Bamberger]) umkristallisiert. Schmelzpunkt, Kristallhabitus (durchwachsene, grosse, gerippte Tafeln), Löslichkeit und chemisches Verhalten stimmten genau mit dem aus m-Xyloldiazoimid gewonnenen Präparate überein. Da das Aethylierungsprodukt des Xylohydrochinons in Alkalien unlöslich war, so konnte es nur sein: Xylohydrochinondiäthylester:



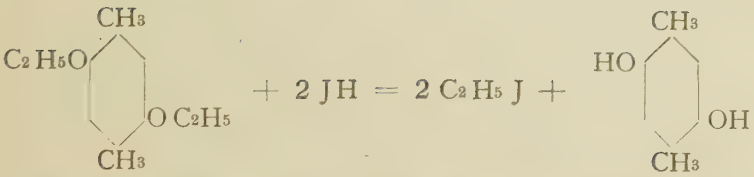
welche Thatsache noch durch folgenden Versuch erhärtet wurde:

Eine Probe der reinen (synthetisch erhaltenen) Substanz wurde durch 1/4stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (am Rückflusskühler) verseift zu Jodäthyl und Xylohydrochinon, ersteres kenntlich am Geruche, letzteres (welches aus der jodwasserstoffsauren Lösung durch Aether extrahiert werden konnte), an der typischen Reaktion mit NaOH + Luft, an dem durch $FeCl_3$ erzeugten Chinongeruch und an dem bei 207—208 ° (nach einmaligem Umkristallisieren) liegenden Schmelzpunkte.

2. Entäthylierung der (aus Diazoimid isolierten) Kristalle K.

Eine Probe der Kristalle K wurden nun ebenfalls durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu verseifen versucht. In der Tat war schon nach wenigen Minuten Jodäthyl zu riechen; nach 1/4stündigem Erhitzen wurde die Mischung mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt und dann ausgeäthert. Der feste Aetherrückstand kristallisierte aus siedendem Xylol in weissen, glänzenden Nadeln vom Smp. 209—210 °, gab mit $FeCl_3$ schon in der Kälte starken Chinongeruch, beim Schütteln mit NaOH + Luft zuerst gelbliche Lösung, die sich bald nahezu entfärbte, um dann (nach 1—2 Minuten) plötzlich in Rotviolett umzuschlagen: charakteristische Reaktion des reinen Xylohydrochinons.

Die Kristalle K wurden also durch Jodwasserstoff verseift nach der Gleichung:



und somit durch diesen Versuch endgültig charakterisiert als Xylohydrochinondiäthylester.

Zum Ueberfluss wurden im gleichen Bade nebeneinander geschmolzen: Kristalle K, (synthetisch hergestellter) Typ und eine Mischung beider. Alle drei Proben zeigten denselben Schmelzpunkt 106– 107 °.

Verarbeitung des Destillates D. (Pag. 80.)

Dasselbe wurde auf dem Wasserbade in einer flachen Schale bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches eingeengt, hierauf mit etwas verd. H_2SO_4 versetzt [1]) und systematisch ausgeäthert; *a* sauer, *b* basisch, *c* kohlensauer.

Aether a.

Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand *a* wog 5,1 gr und stellte eine ölige, stark nach Chinon riechende Masse dar, die nach längerem Stehen in der Kälte zu einem Kristallbrei erstarrte. Von den Kristallen (ka) wurde die ölige Mutterlauge (ma) abgesaugt, erstere auf Thon getrocknet, letztere nochmals in die Kälte gestellt.

Kristalle k_a. Auf Thon getrocknet erschienen sie dem blossen Auge als Gemisch von farblosen Blättchen (Xylohydrochinondiäthylester?) mit gelben Nadeln (Xylochinon?).

[1]) Neben neutralen und sauren konnten sich auch basische Körper verflüchtigt haben.

Da letzteres in heissem Wasser leicht löslich ist, ergab sich die Trennung beider Körper leicht durch Auskochen des Kristallgemisches mit Wasser (unter Rückflusskühlung!), Filtrieren und Auswaschen mit heissem Wasser.

a) Filterrückstand, 0,2 gr: Farblose Blättchen von Smp. 104—105 °, die sich in jeder Beziehung als identisch erwiesen mit Kristallen K, dem Xylohydrochinondiäthylester.

β) Wässriges Filtrat; schied beim Erkalten goldgelbe Nadeln ab, welche abgesaugt und getrocknet bei 122—123 ° schmolzen und nach einmaligem Umkristallisieren den genauen Schmelzpunkt des Xylochinons 122,5—123 ° (R.) zeigten.

Goldgelbe, leichtflüchtige Nadeln von typischem Chinongeruche, leicht löslich in Aether, heissem Wasser, Alkohol etc., Ausbeute: 0,8 gr.

Analyse:

Angewandte Substanz 0,1297 gr.

	Gefunden:	Ber. f. $C_8H_8O_2$
H_2O = 0,0695 gr	H = 5,93 %	5,88 %
CO_2 = 0,3363 gr	C = 70,54 %	70,59 %

Mutterlauge m_a. Diese roch deutlich nach Chinon, schied aber trotz längerem Stehen in der Kälte keine Kristalle mehr ab. Nach vergeblichen Versuchen durch fraktionierte Dampfdestillation festes Chinon auszusondern, wurde das wieder gesammelte Oel einige Minuten mit grossem Ueberschusse von Wasser (am Rückflusskühler) gekocht und heiss filtriert.

a) Filterrückstand, Rm_a, ein brauner Oeltropfen, der beim Erkalten teilweise zu blättrigen Kristallen er-

starrte. Die Masse wurde auf Thon gestrichen, wodurch die Kristalle, KRm$_a$, von anhaftendem Oel, MRm$_a$, befreit wurden.

aa) *Kristalle KRm$_a$* wurden durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten als Xylohydrochinondiäthylester identifiziert; Ausbeute ca. 0,2 gr.

aβ) *Mutterlauge MRm$_a$*, durch Auslaugen der Thonscherbe mit Aether wieder gewonnen, bildete ein gelbrotes Oel (ca. 1,1 gr) von etwas stechendem, jedoch nicht ausgesprochen chinonartigem Geruche. Man bewahrte es bis auf weiteres auf und vereinigte es später mit dem ganz ähnlichen Oele AA, welches aus Aether A gewonnen wurde (vergl. pag. 91).

β) *Wässriges Filtrat Fm$_a$.* Es wurde ausgeäthert, der Aether verdampft, der ölige Aetherrückstand mit wenig Wasser erwärmt und filtriert:

aβ) *Filterrückstand, MFm$_a$;* ein wasserschwerlösliches Oel von ähnlichem Geruche wie MRm$_a$ (siehe oben), welches später ebenfalls mit AA vereinigt wurde.

ββ) *Wässriges Filtrat WFm$_a$;* daraus konnten, zwar nicht durch direkte Kristallisation, sondern erst durch Ausäthern etc. als Aetherrückstand 0,1 gr bei 122° schmelzendes (also ziemlich reines) Xylochinon erhalten werden.

Aether b.

Enthielt 0,3 gr eines xylidinartig riechenden rotvioletten Oeles, welches gemeinsam mit Aetherrückstand B (pag. 109) verarbeitet wurde.

Aether c.

Der bloss 0,05 gr wiegende Rückstand konnte nicht näher untersucht werden; man vereinigte ihn mit Aetherrückstand C (pag. 118).

Verarbeitung von Aether A.

Die sauren Aetherextrakte beliefen sich insgesamt auf etwa 7—8 Liter. Sie wurden (die ersten 7 Handauszüge ausgenommen) vor dem Trocknen auf ungefähr einen Viertel concentriert. Hiebei schieden sich gelbbraune, sehr feine Nadeln aus. Von diesen Nadeln wurde die (noch feuchte) ätherische Lösung abgesaugt; auf dem Filter sammelten sich etwa 6 gr ätherschwerlöslicher Kristalle = K_A, vom ungefähren Smp. 260°. [1])

Das Filtrat (= A) wurde dann mit $CaCl_2$ getrocknet und eingedampft. Es hinterblieben 104 gr einer öligen, chinonartig riechenden Flüssigkeit, welche sowohl mit NaOH + Luft als mit Zinkstaub und Salmiak auf Xylochinol reagierte.

Ich bemühte mich nun, in erster Linie dieses wichtigste Reaktionsprodukt in reinem Zustande herauszukriegen. Da Xylochinol schon in lauwarmem Wasser spielend löslich ist, so wurde nun der gesamte Aetherrückstand A mit ca. 50 ccm Wasser auf etwa 60—70° erwärmt unter lebhaftem Umschütteln, die wasserunlösliche Oelschicht (die nicht durch Filtration von der wässrigen Lösung zu trennen war), unter Zusatz von möglichst wenig Aether im Scheidetrichter abgehoben. Diese Operation musste etwa 30 mal wiederholt werden,

[1]) Weitere Besprechung pag. 103.

bis der letzte wässrige Auszug keine Chinolzinkstaubreaktion mehr gab. Die wässrigen Schichten wurden gesammelt und bezeichnet mit W_A, die ätherische (wasserunlösliches Oel enthaltende) Schicht mit A_A.

Wässrige Lösung W_A (ca. $1^1/_2$ l).

Sie roch deutlich nach Chinon. Daher wurde sie unter vermindertem Drucke und Einschalten zweier mit Eis gekühlter Vorlagen bis auf ungefähr $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens abdestilliert: Destillat = d W_A, Kolbenrückstand = r W_A.

a) *Destillat d W_A* gab beim Ausäthern 3,5 gr eines gelbroten Oeles, aus welchem bald goldgelbe Nadeln auskristallisierten. Der dickliche Brei wurde auf Thon gestrichen:

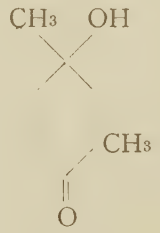
α) *Kristalle k d W_A* wurden durch Geruch und Schmelzpunkt 120—122° als Xylochinon erkannt. Ausbeute 1,8 gr.

β) Nicht kristallisierendes *Oel m d W_A*, ca. 1,5 gr, durch Auslaugen der Thonscherbe mit Aether gewonnen, verhielt sich durchaus ähnlich den wasserschwerlöslichen Oelen M R m_a und M F m_a (pag. 87) und wurde wie jene ebenfalls mit A_A vereinigt.

b) *Kolbenrückstand r W_A*. Die nunmehr von leichtflüchtigen Körpern befreite wässrige Lösung r W_A wurde auf dem Wasserbade in flacher Schale weiter eingedunstet, bis eine Probe, mit Eiswasser gekühlt, reichliche Kristallausscheidung zeigte. Nun filtrierte ich die Lösung von massenhaft ausgeschiedenen Harzen ab und liess das Filtrat in der Kälte stehen. Es kristallisierten

bald gelblichweisse, glänzende, kurze Nadeln aus, die, kurze Zeit auf Thon getrocknet, den Smp. 55—56°, nach 12stündigem Liegen im Vacuumexsiccator jedoch den Smp. 72—73° aufwiesen. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus warmem Wasser wurden rein weisse, glasglänzende Prismen erhalten, welche, im Vacuum getrocknet, konstant bei 74° (R.) schmolzen.

Dass dieser Körper mit dem Brady'schen Dimethylchinol [1])



identisch war, ergab sich nicht bloss aus den physikalischen Konstanten, den Löslichkeitsverhältnissen u. s. w., sondern auch aus folgenden Reaktionen:

1. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen verd. NaOH zuerst gelb, die Mischung entfärbt sich darauf einen Moment, um beim Erwärmen und Schutteln mit Luft allmälig (besonders beim Abkühlen) rotviolett zu werden (Bildung von Xylohydrochinon).

2. Die wässrige Lösung, mit Zinkstaub und Salmiak kurze Zeit gekocht, entwickelt charakteristischen Geruch nach Xylenol (sehr empfindlich).

3. Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin erzeugt beim

[1]) Brady, Diss. pag. 74, vergl. Bamberger und Brady: B. 33, 3, 3642.

Schütteln einen orangefarbenen Niederschlag von Xylochinol-p-Nitrophenylhydrazon[1]) vom Smp. 127°.

Die Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten (wasserfreien) Substanz ergab die Werte:

Abgewog. Subst. 0,1363 gr.

	Gefunden:	Ber. f. $C_8H_{10}O_2$
H_2O = 0,0922 gr	H = 7,52 %	7,25 %
CO_2 = 0,3481 gr	C = 69,65 %	69,56 %

Die Ausbeute an reinem Xylochinol (nach Aufarbeitung der Mutterlauge der ersten Kristallisation) belief sich auf 10 gr.

Aetherische Schicht A A.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dickflüssiges, braunrotes Oel, welches folgendermassen behandelt wurde:

Um das noch vorhandene Xylochinon, erkennbar am Geruche, vor der beabsichtigten Dampfdestillation zu beseitigen resp. in nichtflüchtige Körper überzuführen, suspendierte ich das Oel in lauwarmem Wasser und leitete unter fortwährendem Schütteln einen lebhaften Strom von gasförmiger schwefliger Säure während 8—10 Minuten hindurch. Hierauf fügte ich noch überschüssige SO_2-Lösung hinzu und unterwarf das Gemisch der fraktionierten Dampfdestillation:

I. Fraktion, f1 A A.

Wässriges Condensat mit hellgelben Oeltropfen; es wurde ausgeäthert. Der Aetherrückstand wog 20,5 gr, ein gelbrotes Oel von angenehm ätherischem (auch etwas phenolartigem) Geruche.

[1]) Brady, Diss. pag. 82.

Zuerst versuchte ich die Trennung der neutralen und sauren Körper durch Anrühren des Oeles mit verd. NaOH und Filtrieren. Weil aber selbst bei Anwendung angefeuchteter Hartfilter stets Oeltropfen durchsickerten, so schüttelte ich dann die Masse mit genügender Menge doppeltnormaler Na OH in einem Scheidetrichter mehrere Minuten kräftig durch und liess absetzen. Nach längerem Stehen sonderten sich eine wässrig-alkalische (untere) Schicht = s f_1 A_A und eine ölige (obere) Schicht = n f_1 A_A von einander ab, welche durch Abheben getrennt wurden.

Wässrig-alkalische Schicht s f_1 A_A. Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern eine gelblich-weisse, ölige Fällung, welche mit Aether aufgenommen wurde. Der Aether hinterliess beim Abdestillieren ca. 5,5 gr eines rotbraunen, stark xylenolartig riechenden Oeles. (Weitere Behandlung pag. 99.)

Oelschicht n f_1 A_A (neutral). Hellgelbes angenehm ätherisch riechendes, sehr flüchtiges, neutrales Oel, welches in allen Lösungsmitteln leicht (auch in Wasser erheblich) löslich ist, ca. 13,4 gr. (Nähere Behandlung pag. 95.)

2. Fraktion f_2 A_A.

Trübes, wässriges Condensat nebst geringen Mengen blättriger Kristalle. Letztere werden abgesaugt:

a) *Kristalle k f_2 A_A* wurden an Smp. 103—104 ° und Habitus sofort als Xylohydrochinondiäthylester erkannt (ca. 0,1 gr).

b) *Filtrat F f_2 A_A.* Gab an Aether 3,2 gr syrupdickes, phenolartig riechendes Oel ab, welches im Scheide-

trichter mit doppeltnorm. NaOH geschüttelt und abgehoben wurde:

1. *Wässrig-alkalische Schicht s F f₂ A A*; beim Ansäuern entstand eine gelblichweisse ölige Fällung, welche durch Ausäthern etc. isoliert, ein stark xylenolartig riechendes braunrotes Oel darstellte, ca. 1 gr; es wurde vereinigt mit dem ganz ähnlichen Oele s f₁ A A (pag. 92).

2. (Neutrale) *Oelschicht n F f₂ A A* (2 gr). Gelbrrotes Oel von ganz gleichen Eigenschaften wie n f₁ A A (pag. 92) mit welchem es auch sofort vereinigt wurde.

3. Fraktion f₃ A A

enthielt nur noch 0,5 gr ätherlösliche Produkte (in 1 l. Condenswasser). Darin gaben sich Spuren von Chinol durch Zinkstaubreaktion zu erkennen, welche mit warmem Wasser extrahiert wurden. Der wasserunlösliche Rest setzte sich aus alkalilöslichem Oele und viel Harzen zusammen. Ersteres wurde mit s f₁ A A vereinigt.

Kolbenrückstand r A A.

Derselbe wurde heiss filtriert:

a) *Filterrückstand R r A A*, eine zähe Harzmasse, welche beim Erkalten zu einem harten, spröden Pechkuchen erstarrt, ca. 16 gr. Die Masse wird wiederholt mit verd. NaOH zerrieben und filtriert.

1. (Alkali-unlöslicher) *Filterrückstand n R r A A*. Ein schwarzes, amorphes, unlösliches Pulver, welches nicht weiter untersucht wurde, ca. 5 gr.

2. *Filtrat s R r A A*. Beim Ansäuern fielen braune Flocken aus, welche abgesaugt und getrocknet, ein schwarzbraunes, amorphes Pulver darstellten, ca. 8 gr.

Es löste sich grösstenteils auf in Benzol, Xylol und Alkohol, jedoch ohne beim Eindunsten der Lösungen zu kristallisieren. Man reinigte die Substanz von Aschenbestandteilen durch Auflösen in heissem Benzol und Ausfällen mit Petroläther, Absaugen und Trocknen des Petroläther-Niederschlages auf einem Hartfilter. Es resultierte schliesslich ein hellbraunes, lockeres, amorphes Pulver, (grösstenteils) löslich in NaOH, beim Ansäuern in braunen Flocken ausfallend, leicht löslich in abs. Alkohol, Benzol, Xylol etc., unlöslich in Aether, Petroläther. Beim Erwärmen auf ca. 80 ° begann der Körper zu schwinden, sickerte von 135 ° etwas zusammen und blähte sich bei stärkerm Erhitzen zu einer schaumigen Masse auf.

Die asche- und stickstofffreie Substanz wurde analysiert:

Abgewogene Substanz 0,1151 gr.

H_2O = 0,0706 gr.	H = 6,78 %
CO_2 = 0,3146 gr.	H = 74,55 %
	O = 18,67 %

Daraus berechnet sich die empirische Formel zu $C_{17}H_{29}O_5$, woraus sich leider keine Anhaltspunkte für die Konstitution des Körpers ergeben.

b) *Filtrat Fr A_A* (vergl. pag. 93). Dieses trübte sich beim Erkalten, jedoch ohne Kristalle auszuscheiden. Es wurde erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb eine braune, kristallinische Kruste, ca. 5 gr; durch zweimaliges Umkristallisieren aus heissem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle (und SO_2) erhielt ich 3,2 gr gelblichweisse Nadeln von Xylohydrochinon, kenntlich an Smp. 211—212 ° und an der für diesen Körper charakteristi-

schen Violettfärbung von (lufthaltiger) Na OH; ebenso entstand mit Fe Cl_3 sofort Chinongeruch.

Analyse:

Angewandte Subst. 0,1130 gr.

	Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 0,0764 gr.	H = 7,51 %	7,24 %
CO_2 = 0,2888 gr.	C = 69,72 %	69,68 %

Das hier gefundene Xylohydrochinon ist wohl grösstenteils sekundärer Natur, hervorgegangen aus einer äquivalenten Menge Xylochinon durch Reduktion mit SO_2 (vergl. pag. 91).

Neutrales Oel n (f 1) A A. (Vergl. pag. 92).

Dasselbe wurde im Vacuum destilliert:

	Druck	Siedepunkt (corr.)	Destillat = n d A A
I.	14 mm	96— 97 °	Hellgelbes Oel von angenehm ätherischem Geruche, ca. 3,5 gr.
II.	14 mm	97— 98 °	dito 2,8 gr.
III.	14 mm	98—100 °	» 1,6 gr.
IV.	14 mm	100—104,5 °	Etwas phenolartig riech. Oel, 1,6 gr.

Kolbenrückstand n r A A (ca. 3,9 gr)

war syrupdick und roch deutlich nach Xylenol. Er wurde nochmals mit Dampf übergetrieben, das übergehende Oel mit $\frac{2}{1}$ n NaOH behandelt und dabei erhalten:

a) *Alkalilösung* $s\,n_r\,A_A$; lieferte nach dem Ansäuern und Ausäthern 1 gr stark xylenolartig riechendes Oel, welches mit $s\,f_1\,A_A$ (pag. 92) vereinigt wurde.

b) (Alkali-unlösliche) *Oelschicht* $n_r\,A_A$ (ca. 0,8 gr), zeigte wieder den ätherischen Geruch des neutralen Oeles $n_d\,A_A$; es wurde vereinigt mit der IV. Fraktion (S. P. 100—104,5 °) von $n_d\,A_A$ und bis auf weiteres aufbewahrt. [1])

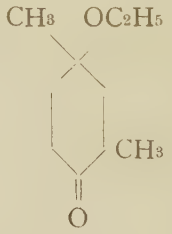
Identifizierung des neutralen Oeles $n_d\,A_A$.

Das Resultat einer Analyse der stickstofffreien (aus II entnommenen) Substanz war:

Abgew. Subst. = 0,1431 gr.

H_2O = 0,1067 gr.	H = 8,32 %
CO_2 = 0,3779 gr.	C = 72,04 %
	O = 19,64 %

Diesen %-Zahlen entspricht die empirische Formel $C_{10}H_{14}O_2$ und die versuchsweise aufgestellte, dem physikalischen und chemischen Verhalten, wie den Reaktionsbedingungen am ehesten Rechnung tragende Constitutionsformel eines Xylochinoläthylesters



[1]) Wurde später vereinigt mit $a_1\,R_B$ (III).

dessen procentuale Zusammensetzung sich aus $C_{10}H_{14}O_2$ berechnet zu:

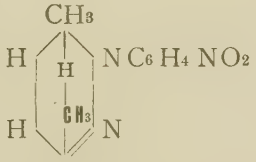
H = 8,43 %
C = 72,28 %
O = 19,49 %

Den stringenten Beweis für die Richtigkeit der oben vorgeschlagenen Strukturformel liefern folgende Versuche, welche mit Proben des Oeles n d A A angestellt wurden.

1. Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin auf Chinoläthylester.

0,25 gr des neutralen Oeles n d A A (vom S. P. 96—97 °) wurden mit einer verdünnten, salzsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin (1 mol.) ca. 2 Stunden an der Schüttelmaschine geschüttelt. Es schied sich bald ein orangeroter, kristallinischer Körper aus, dessen Smp. (roh) mit 126—127 ° bestimmt wurde. Nach einmaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol ergaben sich dunkel orangefarbene, verfilzte Nadeln vom konst. Smp. 128,0—129,0 ° (Z. Bad vorgewärmt auf 100 °).

Nach Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w. musste das entstandene Hydrazonprodukt identisch sein mit dem von *Brady* [1]) aus Dimethylchinol und p-Nitrophenylhydrazin erhaltenen Dimethylchinol-p-Nitrophenylhydrazon



[1]) Diss. pag. 82 u. ff. Der von Brady mit 126,5—127 ° angegebene Smp. ist in obigem Sinne zu berichtigen.

Damit stimmt auch das Resultat einer Stickstoffbestimmung überein:

Abgewogene Substanz = 0,1074 gr.

N = 16,4 ccm, t = 21 °, B = 724 m/m.

% N gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:
16,51 %	16,47 %

Wie also das Dimethylchinol sich mit p-Nitrophenylhydrazin unter Verlust zweier Moleküle Wasser zu einem bicyklischen Ringsysteme condensiert, [1]) so spaltet sich beim Chinoläthylester neben 1 mol. Wasser noch 1 mol. Aethylalkohol ab und es entsteht ein identisches Hydrazonprodukt. [2])

2. Einwirkung von Semikarbazid auf Xylochinoläthylester.

0,3 gr des neutralen Oeles n d A A wurden mit 0,2 gr (1 mol.) salzsaurem Semikarbazid, gelöst in verd. Na-Acetatlösung, vermischt und mehrere Stunden geschüttelt bis reichliche Mengen orangefarbener Blättchen ausfielen. Diese wurden abgesaugt u. s. f. und aus wässrigem Alkohol bis zum konstanten Smp. 136—137 ° (Z. Bad auf 100 ° vorgewärmt) umkristallisiert: Orangefarbene, diamantglänzende Blättchen, leicht löslich in abs. Alkohol. [3])

Die Mutterlauge des Semikarbazons (Na-Acetatlösung) wurde zweimal über Potasche abdestilliert. Die ersten Anteile der zweiten Fraktionierung riefen mit NaOH und Jod-Jodkalilösung nach einigem Schütteln

[1]) Brady, Diss. pag. 27.

[2]) Vergl. theoret. Teil, pag. 32.

[3]) Vergl. Brady, Diss. pag. 83. Auch hier ist der Smp. zu berichtigen.

deutlichen Geruch nach Jodoform hervor (Nachweis von Alkohol).

Die Condensation des Chinoläthers mit Semikarbazid ist also ebenfalls vom Austritt eines Molekül Alkohols begleitet:[1])

Die Resultate einer N-Bestimmung bestätigen dies:

Abgewogene Substanz = 0,0928 gr.

N = 20,4 ccm, t = 23 °, B. = 726 m/m.

% N gefunden:	% N berechnet für $C_9H_{11}N_3O$:
23,60 %	23,72 %

Saure Körper s ($f_1 + f_2 + f_3$) A A (vide pag. 92).

Alle alkalilöslichen Anteile von A A wurden gemeinsam einer nochmaligen Fraktionierung durch Wasserdampf unterworfen:

1. Fraktion f_1 s A A.

Es gingen gelbrote Oeltropfen über, welche nach dem Ausäthern u. s. w. eine braunrote, stark xylenolartig riechende Flüssigkeit darstellten, ca. 4,5 gr (Identifizierung des Oeles pag. 100).

2. Fraktion f_2 s A A.

Enthielt weisse Flocken (neben geringen Mengen von Oel). Die wässrige Lösung samt den Oeltropfen wurde abgesaugt:

a) *Kristalle K f_2 s A A* schmolzen bei 130—135 ° (roh), waren leicht löslich in Aether, Alkohol etc., glatt löslich in NaOH; Ausbeute ca. 1 gr (weitere Besprechung pag. 102).

[1]) Siehe theoret. Teil.

b) *Filtrat F f₂ s AA* gab beim Ausäthern noch 0,5 gr xylenolartig riechendes Oel, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte: es wurde vereinigt mit f₁ s AA.

Identifizierung des alkalilöslichen Oeles f₁ s AA.

Da der Geruch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ein Dimethylphenol oder as-m-Xylenol[1]) vermuten liess, so stellte ich ein genügendes Quantum dieses Körpers aus as-m-Xylidin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Zersetzen des Diazoxylolsulfats durch Kochen etc. dar; das mit Dampf und Behandlung mit Alkali gereinigte und unter gewöhnlichem Drucke rektifizierte Präparat bildete ein hellgelbes, stark phenolartig riechendes, auf der Haut brennendes Oel, welches nun als Typ zum Vergleiche mit dem aus Diazoimid isolierten, als »Xylenol« deklarierten, sauren Oele f₁ s AA herangezogen wurde:

1. Verhalten des Typs:

Eine möglichst kleine Probe wird in Wasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt und mit sehr wenig $FeCl_3$ versetzt: Es entsteht eine hellblaue, anfangs klare, bald aber sich trübende Färbung.

Die alkoholische Lösung, mit $FeCl_3$ versetzt, wird erst gelb-grün, dann grünlichbraun, auf Zusatz von Wasser bläulich-weiss und trübe.

Löslichkeit: Sehr schwer löslich in Wasser, in wässrigem Alkali nur allmälig und nur in begrenzten

[1]) Jakobsen, B. 11, 374.

Mengen,[1]) leicht löslich in Aether, Alkohol und allen übrigen Lösungsmitteln.

2. Verhalten des Oeles fi s AA.

In wässriger Lösung entsteht unter denselben Bedingungen wie beim Typ eine bläulich-weisse Färbung mit $FeCl_3$, rasch sich trübend; in alkoholischer Lösung gibt $FeCl_3$ eine grünlich-braune Farbe, die auf Wasserzusatz auch bläulich-weiss wird.

Löslichkeitsverhältnisse: Wie beim Typ.

Nitrierung des Oeles fi s AA.

Einige Tropfen des Oeles wurden in der 9—10fachen Menge Eisessig gelöst, unter Eiskühlung und Schütteln mit 2—3 Tropfen conc. Salpetersäure versetzt und nach einigen Minuten in die 4—5fache Menge Eiswasser gegossen. Es entstand eine anfangs teigige, nach zweitägigem Stehen jedoch kristallinisch erstarrte, gelbe Fällung, welche abgesaugt, gewaschen und mit Wasser übergekocht wurde. Das mit Dampf gereinigte Produkt wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert: Goldgelbe (monokline), diamantglänzende Blättchen, Smp. 71—71,5 ° (R). Aus Petroläther erscheinen gelbe, kurze Pyramiden vom nämlichen Smp.

N-Bestimmung:

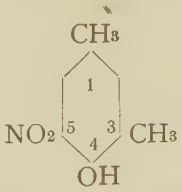
Abgewogene Substanz = 0,1801 gr.

N = 14,4 ccm, t = 23 °, B = 722 m/m.

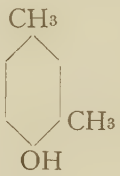
N Gefunden:	N ber. für $C_8H_9NO_3$:
8,55 %	8,38 %

[1]) as-m-Xylenol benötigt zu seiner Lösung einen grossen Ueberschuss von Alkali.

Schmelzpunkt und N-Gehalt identifizieren das Nitroprodukt mit 5-Nitro-1-3-4-Xylenol[1])



woraus folgt, dass das zur Nitrierung verwendete saure Oel f1 s AA als as-m-Xylenol



anzusprechen ist.

Kristalle K f2 s AA (pag. 99).

Sie wurden aus warmem Petroläther und aus wässrigem Alkohol bis zum konstanten Smp. 137—137,5 ° (Z. Bad auf 120 ° vorgewärmt) umkristallisiert. Aus Petroläther (ebenso aus Ligroin) schiessen bei langsamem Erkalten dicke, glasglänzende, farblose (anscheinend monokline) Tafeln an, aus wässrigem Alkohol erscheinen feine seidenglänzende, weisse Nadeln. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

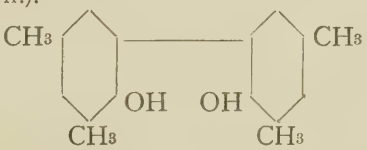
Löslichkeitsverhältnisse: Leicht löslich in Aether, abs. Alkohol, Benzol; wenig löslich in kaltem Petroläther und Ligroin, leicht dagegen in heissem, fast unlöslich in

[1]) Lako, Ann. 182, 32.

kaltem Wasser. Glatt löslich in NaOH, beim Ansäuern in weissen, kristallinischen Flocken ausfallend.

Reaktionen: $FeCl_3$ gibt in wässriger Suspension anscheinend keine Veränderung, weder in der Kälte, noch in der Wärme; in alkoholischer Lösung jedoch färbt $FeCl_3$ olivgrün, welche Farbe auf Zusatz von Wasser einen grauen Ton annimmt.

Dieser aus Xyloldiazoimid und alkoholischer Schwefelsäure erhaltene phenolartige Körper wurde durch Schmelzpunkt, physikalisches und chemisches Verhalten etc. aufs Schärfste identifiziert mit dem aus Dimethylchinol und alkoholischer Schwefelsäure entstandenen »Dixylenol« (pag. 125 u. ff.).



woraus sich gleichzeitig entnehmen liess, dass dieser Körper ein sekundäres Reaktionsprodukt des Chinols mit der alkoholischen Schwefelsäure war.

Kristalle KA (pag. 88).

Die aus Aether A beim Concentrieren abgeschiedenen Kristalle K A zeigten folgendes Verhalten:

Das Rohprodukt schmolz bei 255—260 ° anscheinend unter Zersetzung und teilweiser Sublimation. Eine Probe auf einem Uhrglas mit darüber gestülptem Glastrichter vorsichtig erhitzt, erzeugte eine weisse, schneeartige (voluminöse) Sublimation unter Zurücklassung eines harzigen, phenolartig riechenden Rückstandes.

Löslichkeit: In heissem Wasser löst sich der Körper langsam aber doch reichlich auf, ohne jedoch beim Abkühlen der Lösung auszukristallisieren. Ein Tropfen $\frac{2n}{1}$ HCl oder einige Tropfen $\frac{2n}{1}$ $(NH_4)Cl$ rufen aber sofort eine schneeweisse (mikrokristallinische) Fällung hervor. (Pseudolösung?) Am Ueberkocher erhitzt, geht ein fast klares, wässriges Destillat über, in welchem sich auf Zusatz von HCl ein weisser Niederschlag abscheidet, welcher, abfiltriert und getrocknet, dieselben Eigenschaften besitzt, wie die ursprünglichen Kristalle. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Benzol, Ligroin, Xylol, Aceton; siedender Amylalkohol löst allmälig reichliche Mengen des Körpers auf; aus der abgekühlten Lösung scheiden sich nach längerem Stehen sehr feine, atlasglänzende gitterartig zusammenhängende Nädelchen ab vom Smp. 280 °.

Verhalten der Kristalle K A gegen Alkalien.

Durch Alkalien erleiden die Kristalle K A eine höchst eigentümliche Veränderung, auf welche wir durch Reinigungsversuche, die mit verd. NaOH angestellt werden sollten, aufmerksam wurden.

Die Substanz schien sauren Charakter zu besitzen, denn sie löste sich in verd. NaOH auf und fiel beim Ansäuern als weisser (mikrokristallinischer) Niederschlag wieder aus.

Die gesamte Kristallmasse wurde nun mit überschüssiger verd. NaOH erwärmt, bis im Gefäss keine festen Partikel übrig blieben. Es schieden sich hiebei braune Oeltropfen (die ich für Verunreinigungen hielt) ab, von welchen die wässrigalkalische Lösung abfiltriert wurde:

Filterrückstand (r K A). Die Oeltropfen erstarrten auf dem Filter zu einer braunen, kristallinischen Masse, die sehr leicht löslich war in Aether, Petroläther u. s. w. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten eine weisse Kristallkruste von Smp. 93—94 °.

Filtrat a) f1 K A: Aus dem alkalischen Filtrate kristallisierten beim Erkalten weisse, glänzende Nadeln vom Smp. 94—95 ° aus, leichtlöslich in Aether, Petroläther etc., unlöslich in HCl, löslich in überschüssiger verd. NaOH. Von den ausgeschiedenen Nadeln wurde die wässrig-alkalische Mutterlauge abfiltriert.

Filtrat b) f2 K A: Beim Versetzen mit verd. HCl im Ueberschuss fallen weisse, anscheinend kristallinische Flocken aus vom Smp. 260—265 °, schwer löslich in Aether, Petroläther u. s. f. Die Säurefällung zeigte genau das Verhalten des ursprünglichen Körpers K A.

Da sich das Auftreten obiges in Aether leicht löslichen Körpers vom Smp. 94–95 ° unmöglich als blosse Verunreinigung des ursprünglichen Aetherniederschlages K A (welcher übrigens vor der Behandlung mit Alkali mit Aether ausgewaschen worden war) erklären liess, so musste die Einwirkung von Natronlauge auf die Kristalle K A genauer studiert werden; dies geschah auf folgende Weise:

Eine Probe der ursprünglichen Substanz K A (hochschmelzend, ätherschwerlöslich) wurde mit einer conc. NaOH-Lösung erwärmt. Schon beim Erwärmen auf ca. 100 ° schmolzen die Kristalle zu einem Oeltropfen zusammen, der sich in der Lauge nicht auflöste und beim Abkühlen zu einer weissen Kruste erstarrte. Auf Thon gestrichen, mit Wasser mehrmals gewaschen und

schliesslich getrocknet, schmolz die Masse bei 93—94 °, löste sich spielend auf in Aether, Petroläther etc. und allmälig auch in verdünnter, überschüssiger NaOH.

Das Umwandlungsprodukt der conc. Natronlauge (ätherlöslich, bei 94 ° schmelzend) wurde nun vollends in verd. NaOH gelöst, die Lösung filtriert und angesäuert. Es entstand eine weisse, feinkristallinische Fällung, welche abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Der durch HCl gefällte Körper löste sich nur äusserst wenig mehr in Aether (in Petroläther gar nicht), besass den Smp. 260—262 ° und verhielt sich in allem übrigen genau wie die ursprüngliche Substanz K A.

Der grössern Sicherheit halber wurde diejenige Substanzprobe, welche bereits einmal die charakterisierten Verwandlungsphasen passiert hatte, noch einmal der gleichen Behandlung mit conc. NaOH unterworfen; dieser Controllversuch bestätigte die Resultate des ersten im vollen Umfange.

In welchem Verhältnis nun diese beiden so leicht in einander überführbaren Körper stehen, ob der eine das Isomere resp. Polymere oder das Hydrat des andern ist, darüber hofften wir aus der Analyse der beiden Substanzen Aufschluss zu erhalten. Dieselben wurden daher nun analysenrein darzustellen gesucht.

a) Kristalle r K A + f₁ K A (Smp. 93—94 °).

Die beiden niedrigschmelzenden Anteile r K A und f₁ K A (vergl. pag. 105), die sich in Bezug auf Smp., Löslichkeit u. s. w. durchaus gleich verhielten, wurden aus 60 %igem Alkohol unter Zuhülfenahme von Tierkohle bis zum konstanten Smp. 95—96 ° (R.) umkristalli-

siert: weisse, seidenglänzende Nadeln, leichtlöslich in Aether, Petroläther, abs. Alkohol etc., schwerlöslich in Wasser, glatt löslich in überschüssigem Alkali; aus der alkalischen Lösung fallen beim Ansäuern weisse (mikrokristallinische) Flocken von Smp. 260—265 ° aus, schwerlöslich in Aether etc.

Analyse.

C, H-Bestimmung:

1) Abgew. Subst. = 0,1462 gr. 2) [1]) Subst. = 0,1222 gr.
H_2O = 0,1047 gr H = 7,95 % H_2O = 0,0920; H = 8,36
CO_2 = 0,4270 gr C = 79,65 % CO_2 = 0,3534; C = 78,87

3) [2]) Subst. = 0,1175 gr.

	Ber. für $C_{13}H_{17}NO$
H_2O = 0,0906; H = 8,57	H = 8,38 %
CO_2 = 0,3316; C = 76,97	C = 76,58 %
	N = 6,89 %

N-Bestimmung:

Sub. = 0,0365 gr. N = 2,4 ccm. N = 7,04 %.
t = 23 °. B = 724 m/m

Der Körper hat die merkwürdige Eigenschaft, nach jedesmaligem Umkristallisieren seine Zusammensetzung zu ändern, obwohl der Smp. konstant bleibt. — Ich habe die Reste dieser eigentümlichen Substanz behufs weiterer Untersuchung dem Privatlaboratorium des Herrn Prof. Bamberger überlassen.

Kristalle f_2KA (Smp. 260 resp. 280 °).

Sie wurden in siedendem Amylalkohol gelöst. Nach längerm Stehen in der Kälte schieden sich haarfeine,

[1]) Nach wiederholter Kristallisation.
[2]) Nach nochmaligem Umkristallisieren.

gitterartig zusammenhängende, schwach seidenglänzende Nädelchen ab. Dieselben schmolzen (unter Zersetzung und teilweiser Sublimation) bei 280—282°. Unter einem Glastrichter erhitzt bildet sich eine lockere, schneeartige Sublimation.

Löslichkeitsverhältnisse. Schwer löslich in Aether, Benzol, Ligroin u. s. w., leicht löslich in Alkohol, siedendem Amylalkohol; löslich in (überschüssigem) Alkali. Aus der alkalischen Lösung kann durch 2—3maliges Ausäthern quantitativ das niedrig schmelzende »Isomere« herausgeholt werden (sehr schwach sauer!). Offenbar löst sich der hochschmelzende Körper in der Lauge nicht als solcher, sondern in der Form seines bei 95° schmelzenden »Isomeren« auf. Dieselbe Umwandlung findet beim Erwärmen mit conc. NaOH statt, ohne dass der Körper hiebei in Lösung geht. — Heisses Wasser nimmt reichliche Mengen der Kristalle f_2K_A auf; beim Abkühlen tritt aber (selbst nach längerem Stehen) keine Kristallisation ein; ein Tropfen HCl oder NH_4Cl bringt jedoch fast quantitative Fällung hervor.

Analyse:

Angew. Substanz = 0,1385 gr.

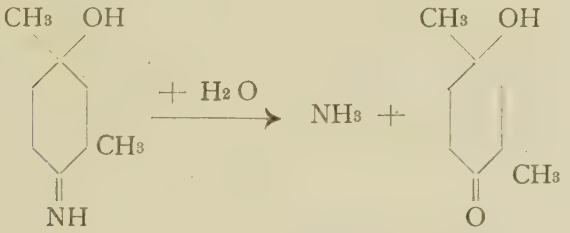
H_2O = 0,0931 gr H = 7,47 %

CO_2 = 0,3530 gr C = 69,51 %

Die Aufgabe, diesen Körper zu identifizieren, resp. das Verhältnis desselben zu dem »Isomeren« von 95° (pag. 106) aufzuklären, hat mir, weil mir keine Zeit mehr zur Verfügung stand, das Privatlaboratorium des Herrn Prof. Bamberger in sehr verdankenswerter Weise abgenommen.

Verarbeitung von Aether B.

Aether B hinterliess nach dem Trocknen und Abdestillieren einen dunkelroten dickflüssigen Rückstand von ammoniakalischem Geruche, ca. 60,8 gr; rotes Lackmuspapier, über die schwach erwärmte Lösung gehalten, wird rasch gebläut. Eine Probe, kurze Zeit mit H_2O gekocht, entwickelt deutlichen NH_3-Geruch und die entweichenden Dämpfe bläuen sofort rotes Lackmus; der Rückstand gibt intensive Chinolzinkstaubreaktion. Dieses Verhalten des Rückstandes B gab untrüglichen Beweis von der Anwesenheit einer durch Wasser hydrolytisch zerlegbaren Base des Dimethyl-Imidochinols; diese Base wird durch Erwärmen mit Wasser (oder schon durch Luftfeuchtigkeit) gespalten in Ammoniak und Dimethylchinol:



Da es nach den Versuchen von *Brady* [1]) aussichtslos schien, das Imidochinol in reinem Zustande zu isolieren, so wurde dessen Zersetzung in NH_3 und Chinol durch 7—8stündiges Kochen des gesamten Rückstandes B mit der 10fachen Menge Wasser beschleunigt. Während diesem Kochen, welches unter Rückfluss ausgeführt wurde, konnte eine ununterbrochene Entwicklung von

[1]) Diss. pag. 87 u. ff.

Ammoniak durch Bläuung von Lackmus konstatiert werden.

Nach Aufhören der NH_3-Abgabe wurde der Kolbeninhalt heiss filtriert: Filtrat = F B, Filterrückstand = R B.

Filtrat F B.

Nachdem dieses auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volums concentriert war, kristallisierten aus der abgekühlten wässrigen Lösung gelbweisse, kurze Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator den Smp. 74 ° (R.) zeigten und sich in all ihren Reaktionen mit dem aus Aether A isolierten Dimethylchinol[1]) als identisch erwiesen; Ausbeute ca. 1,2 gr.

Filterrückstand R B.

Der wasserunlösliche Anteil von B wurde behufs Trennung in neutrale und basische Körper mit dem doppelten Volum $\frac{2\,n}{1}$ HCl erwärmt; die Mischung, die man vergeblich zu filtrieren suchte, wurde hierauf im Scheidetrichter mit Aether geschüttelt und abgehoben:

a) *Aetherische Schicht aR B*

lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ca. 15 gr eines dunkelroten dickflüssigen Oeles, welches sofort mit Dampffraktioniert wurde.

1. Fraktion a1 R B.

Durch Ausäthern etc. wurden ca. 7,8 gr eines nach Chinolester riechenden, gelbroten Oeles gewonnen. (Weitere Behandlung pag. 111.)

[1]) Vide pag. 90 u. ff.

2. Fraktion $a_2 R_B$ (mit überhitztem Dampf).

Ein dunkelbraunes, dickflüssiges, theerähnlich riechendes Oel, ca. 6,9 gr. (Weitere Behandlung pag. 113.)

b) *Wässrig-salzsaure Schicht $b R_b$.*

Durch fraktioniertes Alkalisieren wurden gefällt:

1. Aus der noch sauren Lösung amorphe, braunschwarze Flocken (= $b_1 R_B$), welche abgesaugt und auf Thon gestrichen wurden, ca. 2,5 gr.

2. Aus der überalkalischen Flüssigkeit gelbbraune, ebenfalls amorphe Flocken, nebst einem dunkelroten, xylidinartig riechenden Oele. Die alkalische Flüssigkeit wurde filtriert, der Filterrückstand mit Aether gut ausgewaschen:

Filterrückstand: Braune, amorphe Flocken, die mit $b_1 R_B$ vereinigt wurden, ca. 3 gr.

Filtrat (samt Waschäther) = $b_2 R_B$ lieferte beim erschöpfenden Ausäthern ein dickflüssiges, xylidinartig riechendes Oel, ca. 11,9 gr. (Nähere Besprechung der basischen Körper pag. 115 u. ff.)

c) *Scheidetrichter-Rückstand $c R_B$.*

Im Scheidetrichter blieben nach Entfernung des flüssigen Inhaltes ca. 3,8 gr dicke, fadenziehende Harzmassen zurück, unlöslich in Aether, in Säuren und Alkalien, löslich nur in Alkohol.

Identifizierung des Oeles $a_1 R_B$.

Dieses neutrale Oel wurde vorerst einer gründlichen Reinigung unterworfen durch Schütteln mit $\frac{2n}{1}$ HCl und $\frac{2n}{1}$ NaOH. Erstere nahm etwa 1 gr xylidinartig riechen-

den Oeles auf, welches mit $b_2 R_B$ vereinigt wurde, das Alkali löste ca. 0,3 gr harziger, xylenolartig riechender Substanz.

Hierauf wurde $a_1 R_B$ im Vacuum fraktioniert:

	Druck	Temp. (corr.)	Destillat
I.	13 mm	95,5—97,0°	Hellgelbes Oel von typischem Chinolestergeruch, ca. 3,8 gr.
II.	13 mm	97 —98°	Wie I, ca. 1,5 gr.
III.	13 mm	98 —101°	Oel von goldgelber Farbe, 0,3 gr.

Destillat I und II.

Siedepunkt, Geruch etc. deuteten mit Bestimmtheit hin auf Chinoläthylester.[1])

Den hinreichenden Identitätsbeweis lieferte folgender Versuch:

Eine Probe des Oeles (aus I entnommen) wurde mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin einige Zeit geschüttelt. Es entstand ein orangeroter kristallinischer Niederschlag, welcher aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Smp. 128—129° (R.) erhalten wurde, identisch mit Dimethylchinol-p-Nitrophenylhydrazon (pag. 97).

Destillat III.

Der 0,3 gr wiegende Anteil III wurde mit dem Chinolesterreste $n_r A_A$ (IV) vereinigt (pag. 96) und aus den vereinigten Rückständen durch nochmalige Vacuumdestillation ca. 1,5 gr reiner Chinolester gewonnen.

[1]) Vergl. pag. 106.

Verarbeitung von a_2 RB.

Nach dem Reinigen mit Säure und Alkali wurde dieses Oel ebenfalls im Vacuum fraktioniert:

	Druck	Temperatur	Destillat
I.	13 mm	99—130 °	Braunrotes Oel, ca. 0,9 gr
II.	13 mm	130—190 °	Ebenso ca. 0,8 gr
III.	13 mm	190—192 °	Dickflüssiges Oel, ca. 3,2 gr

Kolbenrückstand: harzig, unlöslich in allen Solventien ausser Alkohol.

Nach viermonatlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrten Fraktion II und III zu einem Kristallbrei. Nach längerem Stehen in der Kälte ward dieser auf Thon gestrichen und so von nicht erstarrenden Oelresten befreit. Die auf Thon gesammelten Kristalle wurden aus heissem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle bis zum konst. Smp. 58—58,5 ° [1]) umkristallisiert. Aus langsam erkaltendem Alkohol erschienen weisse, durchsichtige, ziemlich harte, beidseitig zugespitzte (monokline) Prismen, unlöslich in Wasser, NaOH, HCl, leicht löslich in allen übrigen Solventien ausser kaltem Alkohol (in heissem dagegen sehr leicht). Mit Wasserdampf (langsam) flüchtig.

Analysen.

1. C, H-Bestimmung:

Subst. = 0,1222 gr.		Ber. für $C_{16}H_{19}N$:
CO_2 = 0,3811 gr	C = 85,03 %	85,33 %
H_2O = 0,0947 gr	H = 8,59 %	8,44 %

[1]) Z. (Bamberger).

2. N-Bestimmung:

Subst. = 0,1000 gr. Gef.: Ber.:
N = 6,1 ccm N = 6,71 % 6,22 %
t = 19 °, B. = 730 mm.

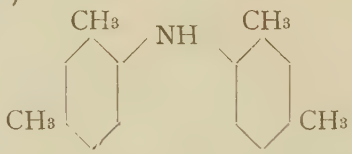
3. N-Bestimmung:

Subst. = 0,1231 gr, N = 7,3 ccm, N = 6,44 %,
t = 17,5 %, B = 716 m/m.

4. C, H-Bestimmung.

Subst. = 0,1212 gr.
H_2O = 0,0940 gr. H = 8,57 %
CO_2 = 0,3783 gr. C = 85,13 %

Molekularformel $C_{16}H_{19}N$, chemisches und physikalisches Verhalten wiesen mit Bestimmtheit hin auf Dixylylamin [1])



womit folgende Reaktionen im Einklang stehen:

Leicht löslich in conc. H_2SO_4 mit gelber bis orangegelber Farbe; Zusatz von Nitrit- oder Nitratlösung ruft braune bis rotbraune Färbung hervor; festes Nitrat färbt die H_2SO_4-Lösung zuerst grün und dann braun, festes Nitrit anfangs rotbraun, welche Farbe nach ein paar Augenblicken in violettrot, auf Zusatz von Wasser in violettblau und zuletzt in tiefes Blau umschlägt:

Dixylylaminchlorhydrat $(C_8H_9)_2NH + HCl$ erhalten durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die

[1]) Müller, B. 20, 1042.

verdünnte ätherische Lösung, ist in Aether erheblich löslich, erschien daher erst beim Abdunsten des Aethers in farblosen, glänzenden, kurzen Prismen vom Smp. 166 ° (uncorr.); es schmilzt unter Zersetzung.

Durch Wasser wurde das Chlorhydrat nur langsam zerlegt in Chlorwasserstoff und freies Dixylylamin, ersteres Spaltungsprodukt wurde nachgewiesen durch Fällung mit Silbernitrat, letzteres durch Smp. 58 °.

Nitrosodixylylamin $(C_8H_9)_2N(NO)$, wurde durch Einwirkung von Na-Nitrit auf Dixylylamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung als gelbes nicht erstarrendes Oel erhalten, welches die Liebermann'sche Nitrosaminreaktion sehr schön gab. Das ölige Präparat war leicht löslich in allen Solventien (ausser Wasser) und sehr schwer mit Dampf flüchtig.

Amorphe Base b1 RB. (Pag. 111.)

Die Fällung b1 RB zeigte folgendes Verhalten: Sie löste sich fast glatt in HCl und fiel auf Zusatz überschüssiger NaOH in braunen, amorphen Flocken wieder aus; sie liess sich diazotieren und die Diazolösung gab auf Zusatz von alkalischem α-Naphtol einen roten Niederschlag; die Base war löslich in Benzol und Xylol, beim Eindunsten der Lösungen hinterblieb eine braune, amorphe Kruste; Petroläther fällte aus der benzolischen oder xylolischen Lösung gelbbraune, amorphe Flocken.

Man versuchte nun die Reinigung des Körpers in der Weise, dass man ihn nochmals in HCl löste, von unlöslichen Flocken abfiltrierte und das Filtrat mit NaOH fällte; der Alkali-Niederschlag wurde gut ausgewaschen, getrocknet und hierauf in Benzol mehrmals gelöst und

mit Petroläther gefällt, bis Proben zweier aufeinanderfolgender Fällungen (ungefähr) denselben Zersetzungspunkt 75 ° zeigten; bei dieser Temperatur beginnt der Körper zusammenzuschrumpfen und bläht sich dann zu einer schaumigen, unschmelzbaren Masse auf. Die Base stellte ein hellbraunes, lockeres, amorphes Pulver dar, dessen Analyse folgende Werte gab:

1. N, H-Bestimmung:

Abgew. Subst. 0,1211 gr.

H_2O = 0,0812 gr H = 7,43 %

CO_2 = 0,3374 gr C = 70,77 %

2. N-Bestimmung:

Abgew. Subst.

N	t	B.	N = 9,94 %
9,8 ccm	23 °	719 mm	

O — 11,86 %.

Die empirische Formel berechnet sich aus diesen Zahlen zu $C_8H_{10}NO$, deren theoretische Zusammensetzung erfordern würde:

70,59 % C
7,35 % H
10,29 % N
11,77 % O

Die Base zeigte in ihrem gesamten Verhalten eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem *Weil*'schen [1]) Benzylenimid $C_6H_4\langle^{CH_2}_{NH}$ und stellt vielleicht ein Hydrat der homologen Base $C_6H_3(CH_3)\langle^{CH_2}_{NH}$ dar.

[1]) B. 28, 1650, vergl. Lellmann, Stickel, B. 19, 1611.

Verarbeitung von b_2RB (vergl. pag. 111).

Das xylidinartig riechende Oel wurde mit Dampf fraktioniert.

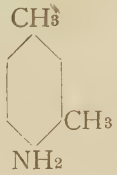
1. Fraktion b_2^IRB.

Das Destillat gab an Aether 9,9 gr eines xylidinähnlich riechenden Oeles ab, welches sich nahezu vollständig in HCl auflöste und auf Zusatz von NaOH zur (filtrierten) Lösung als braunrote Flüssigkeit von charakteristischem Xylidingeruche sich ausschied. Die aus HCl durch Alkali gefällte, ölige Base wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen des Aethers unter gewöhnlichem Drucke gleichzeitig neben einer ungefähr gleichen Menge von reinem as-m-Xylidin rektifiziert. Der Typ destillierte bei 211—212° (Hauptmenge), das aus Aether B isolierte Produkt zur Hauptsache bei 212 bis 215° (ca. 8,4 gr).

Reaktionen von b_2^I RB: $FeCl_3$ (wenig) erzeugte in der wässrigen Suspension nach 1—2 Minuten eine violettrote (immer dunkler werdende) Färbung; der Typ von as-m-Xylidin verhielt sich ebenso; leicht löslich in allen Solventien.

0,5 gr der Base mit ungefähr 1 mol. Acetanhydrit gemischt und auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt, gaben, in die 4—5fache Menge kalten Wassers gegossen, einen rasch erstarrenden, fast schneeweissen Kristallkuchen; nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Ligroin wurde das Acetylprodukt in schneeweissen, verfilzten Nadeln (aus Wasser in perlmutterglänzenden, weissen Schuppen) vom konstanten Smp. 129—130° (R.) erhalten, also reines Acetyl-as-m-

Xylidid,[1]) womit die Identität der öligen Base b_2^{I} RB mit as-m-Xylidin



hinreichend bewiesen war.

2. Fraktion b_2^{II} RB.

Mit überhitztem Dampf gingen noch etwa 2 gr dickes Oel über, aus welchem durch HCl ca. 0,5 gr Xylidin abgetrennt wurden, während der säureunlösliche Rest mit a_2 RB (vide pag. 113) vereinigt wurde.

Aether C.

Der kohlensaure Aetherrückstand C wog nur 1,2 gr, eine gelbrote, harzige Masse. Sie wurde mit verd. HCl angerührt und von unlöslichen, schwarzen Flocken filtriert. Das Filtrat gab auf Zusatz überschüssiger NaOH eine flockige, braune Fällung = CB.

Von CB wurde die alkalische Lösung abgesaugt. Letztere reagierte weder mit $FeCl_3$ (kein Chinongeruch), noch mit α-Naphtol (keine Färbung) auf Amidophenole. Aus der mit CO_2 gesättigten Flüssigkeit schied sich kein Niederschlag mehr ab.

CB bildete nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ein lockeres braunes, amorphes Pulver (circa 0,5 gr), glatt löslich in HCl, diazotierbar und mit α-Naph-

[1]) Vergl. Brady, Diss. pag. 89 u. Nölting, Forel B. 18, 2677.

tol zu einem roten Farbstoff kuppelnd, bei ca. 80° sich zersetzend, allem Anscheine nach identisch mit der amorphen Base bi RB (pag. 115).

Rekapitulation.

Aus 200 gr as-m-Xyloldiazoimid und äthylalkoholischer Schwefelsäure wurden erhalten:

3,2 gr Xylohydrochinon
2,7 gr Xylochinon
1,0 gr Xylohydrochinondiäthylester
11,2 gr Dimethylchinol
14,9 gr Dimethylchinoläthylester
5,0 gr as-m-Xylenol
1,0 gr Dixylenol
4,0 gr (rein) phenolartiger Körper vom Smp. 280° [1])
3,0 gr as-m-Dixylylamin
8,0 gr amorphe Säure ($C_{27}H_{29}O_5$)
8,4 gr as-m-Xylidin
4,0 gr amorphe Base ($C_8H_{10}NO$)

Rest: Nicht isolierbare Produkte, Harze etc.

Einwirkung äthylalkoholischer Schwefelsäure auf Dimethylchinol.

18 gr Xylochinol vom Smp. 74° wurden in 6 Portionen von je 3 gr mit der $3^1/_2$-fachen Gewichtsmenge alkoholischer Schwefelsäure [2 vol. über Ca O entwässerter Alkohol und 1 vol. conc. H_2SO_4] übergossen; der

[1]) »Isomeres« von 95 inbegriffen.

bald eintretenden Erwärmung wurde durch Einstellen der Gemische in kaltes Wasser entgegen gearbeitet. Unter zeitweiligem Umschütteln liess man nun die 6 Proben bei Zimmertemperatur stehen, bis in denselben mit NaOH und Luft kein Chinol mehr nachzuweisen war[1]) (nach ca. 22 Stunden).

Das syrupdicke, rotbraune, xylenolartig riechende Reaktionsgemisch wurde nun mit kaltem Wasser (in raschem Gusse) versetzt, worauf sich theerähnliche, schwarze Klumpen ausschieden und dann der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen:

1. Fraktion = A_1.

Zuerst destillierte eine klare, wässrig-alkoholische Lösung (welche für sich aufgefangen wurde), und hierauf braunrote xylenolartig riechende Oeltropfen. Die Vorlage wurde gewechselt, sobald sich die ersten Spuren kristallinisch-fester Ausscheidungen im Kühler zeigten. Aus den zuerst übergegangenen alkoholhaltigen Anteilen wurde der Alkohol auf dem Wasserbade bei mässiger Temperatur verjagt und der Rückstand mit dem übrigen wässerigen Destillate vereinigt. Nach dem völligen Erkalten schossen aus der wässrigen Lösung und den darin suspendierten Oeltropfen lange, weisse, radialgruppierte Nadeln an, welche abgesaugt und von dem anhaftenden Oele durch Waschen mit wenig Petroläther befreit wurden, Kristalle = k_{A1}, Filtrat = A_1'.

Die Kristalle k_{A1} schmolzen, auf Thon getrocknet, bei 80—81 °, waren glatt löslich in NaOH, gaben mit

[1]) Chinolzinkstaubreaktion nicht anwendbar, weil fertiges Xylenol vorhanden war.

$FeCl_3$ Chinon (schon in der Kälte). (Identifizierung pag. 124.)

Filtrat A_1' wurde zuerst mit Petroläther (+ Waschpetroläther) geschüttelt:

1. Petrolätherschicht = $p A_1'$ (vide pag. 130).

2. Wässrige Schicht; diese wurde am kontinuierlichen Apparate mit Aethyläther erschöpfend extrahiert: Aetherextrakt = $a A_1'$ (vide pag. 131).

2. Fraktion = A_2.

Enthielt weisse Kristallflocken vom Smp. 80—81°, glatt löslich in NaOH, mit $FeCl_3$ Chinon erzeugend; die Kristalle wurden abgesaugt und vereinigt mit $k A_1$, das Filtrat erschöpfend ausgeäthert, der Aetherextrakt vereinigt mit $a A_1'$.

3. Fraktion = B.

Enthielt weisse Kristallflocken vom Smp. 72—73°; sie wurden abgesaugt und gesondert aufbewahrt (= $k B$) das Filtrat ausgeäthert, die Aetherschicht zu $a A_1'$ hinzugegeben.

4. Fraktion = C.

Zuletzt gingen weisse kristallinische Flocken vom Smp. 117—118° über; man filtrierte sie ab (= $k C$), das Filtrat [1]) ward ausgeäthert, der Aetherextrakt vereinigt mit $a A_1'$.

Kolbenrückstand = R.

Derselbe wurde heiss filtriert:

a) *Filterrückstand* = $c R$ (ca. 10 gr), eine pechartige, bald erstarrende, schwarze Masse. Sie wurde mit verd. NaOH behandelt:

[1]) Die wässrige Lösung enthielt Xylohydrochinon, kenntlich an der Violettfärbung von NaOH und Luft.

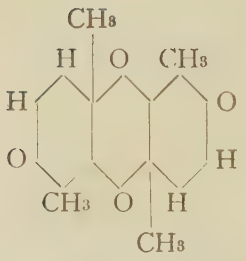
1. *Alkali-unlöslicher Filterrückstand = n r R;* goldgelbes, scheinbar amorphes Pulver (ca. 0,2 gr), wenig löslich in siedendem abs. Alkohol, erheblich löslich in siedendem Xylol und Cumol; aus siedendem Amylalkohol kristallisierten hell goldgelbe, atlasglänzende flache Nädelchen vom konst. Smp. 297—298 ° (uncorr.). Beim Erhitzen sublimiert (unter teilweiser Verkohlung) ein Netzwerk feiner Nadeln.

Analyse:

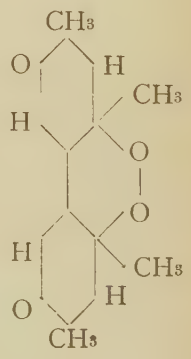
Angewandte Substanz 0,1215 gr.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4$
CO_2 = 0,3156 gr	C = 70,84 %	70,59 %
H_2O = 0,0694 gr	H = 6,34 %	5,88 %
	O = 22,82 %	23,53 %

Für den eigentümlichen Körper, welcher jedenfalls ein Oxydationsprodukt des Dimethylchinols darstellt, könnten die mutmasslichen Formeln in Betracht kommen:



oder
(unwahrscheinlicher)



Der (chinonartige?) Körper ist unglaublich beständig, mit Zn und Eisessig nicht reduzierbar; der Smp. der Substanz nach dem Kochen mit Zn und Eisessig war 293—295 °.

Merkwürdigerweise konnte dieses Produkt bei einem zweiten unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche nicht wieder aufgefunden werden.

2. Alkali-Lösung (srR); beim Ansäuern mit HCl schied sich ein voluminöser braunschwarzer Niederschlag ab; nach nochmaligem Auflösen der (abgesaugten und gewaschenen) Fällung mit NaOH, Ausfällen mit HCl und gutem Auswaschen und Trocknen resultierte ein aschefreies, braunschwarzes, amorphes Pulver, welches beim Erwärmen auf ca. 120 ° allmälig zu sintern begann, ohne jedoch trotz sehr gesteigerter Temperatur zu schmelzen. Kristallisationsversuche waren erfolglos. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Benzol, fällt aber beim Abkühlen stets in amorphen, braunen Flocken aus; die Ausbeute an dieser amorphen Säure betrug ca. 8 gr.

Analyse:

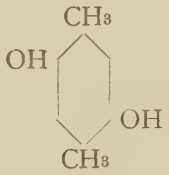
Angewandte Subst. = 0,1190 gr

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$
CO_2 = 0,3277 gr	C = 75,13 %	75,00 %
H_2O = 0,0715 gr	H = 6,64 %	6,82 %

Die Zusammensetzung dieser aus Chinol und alkoholischer H_2SO_4 erhaltenen Substanz nähert sich mithin derjenigen, welche für die aus as-m-Xyloldiazoimid und alkoholischer H_2SO_4 isolierten amorphen Säure (pag. 94)

gefunden wurde, was den wahrscheinlichen Schluss zulässt, dass letzterer Körper ein sekundäres Reaktionsprodukt des Chinols mit der alkoholischen H_2SO_4 und mit dem oben beschriebenen identisch ist.

b) *Wässriges Filtrat f R* (vergl. pag. 121). Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether wurden ca. 0,1 gr eines stark chinonartig riechenden, kristallinisch festen Rückstandes erhalten. Derselbe wurde mit SO_2-Lösung und Tierkohle gekocht und heiss filtriert; aus der erkaltenden wässrigen Lösung kristallisierten weisse, flache Nadeln, welche den Smp. 211—212 ° besassen und die charakteristischen Reaktionen des Xylohydrochinons



sehr schön gaben.

Identifizierung der Kristalle kA_1.

Die Gesamtausbeute an Kristallen vom Smp. 80 bis 81 ° belief sich auf 1,6 gr. Sie wurden aus wässrigem Alkohol bis zum konst. Smp. 81,0—81,5 ° (Z. [Bamberger] Bad vorgewärmt auf ca. 74 °) umkristallisiert; derselbe Smp. aus heissem Ligroin; aus letzterem Medium schiessen bei langsamer Abkühlung zolllange, seidenglänzende, weisse Nadeln an, meist radial gruppiert.

Reaktionen: Glatt löslich in NaOH, Ansäuern der Alkalilösung erzeugt eine (unvollständige) kristallinische Fällung; ein Tropfen $FeCl_3$ ruft schon in der Kälte deutlichen Chinongeruch hervor, der sich beim Erwärmen verstärkt; leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Löslichkeit: Leicht löslich in allen Solventien ausser kaltem Wasser, k. Petroläther und Ligroin (sehr leicht löslich in heissem).

Das geschilderte Verhalten charakterisiert die Kristalle k_{A_1} eindeutig als Xylohydrochinonmonoäthylester. [1])

Identifizierung der Kristalle k c.

Sie wogen (roh) 0,6 gr. Aus einer Mischung von Petroläther und Ligroin kristallisierten (bei rascher Abkühlung) weisse, kurze, in kugeligen Drusen gruppierte, diamantglänzende Nadeln vom konst. Smp. 137,5 bis 138° [2]) (Z., Bad auf 120° vorgewärmt). Aus verdunstendem Aether oder langsam erkaltendem Ligroin erscheinen sehr schöne dicke, regelmässige (anscheinend rhombische) Platten.

Löslichkeit: Sehr leicht löslich in kaltem und warmem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Ligroin, ziemlich schwer in kaltem, mässig löslich in warmem Petroläther, sehr wenig in kaltem, in Wasser fast unlöslich. Glatt löslich in NaOH, durch Zusatz von Säuren kristallinisch ausfallend.

Mit Wasserdampf sehr langsam flüchtig.

Reaktionen: Die alkoholische Lösung mit $FeCl_3$ versetzt, wird olivgrün gefärbt; Zusatz von Wasser verleiht der Farbe einen graublauen Ton.

---

[1]) Vergl. pag. 55 u. ff.

[2]) Bei 136° sinternd.

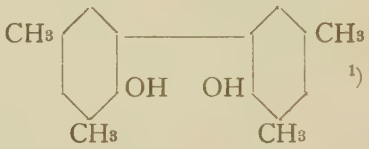
Analyse:

Angew. Substanz = 0,1441 gr.

CO_2 = 0,4179 gr. C = 79,09 %

H_2O = 0,0998 gr. H = 7,69 %

Analysenzahlen und sonstiges Verhalten liessen in dem phenolartigen Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Dixylenol von der Formel



[1])

= $C_{16}H_{18}O_2$, aus welchen sich die p-Ct.-Zahlen berechnen:

C = 79,34 %

H = 7,44 %

In gutem Einklange mit dieser Hypothese stehen die Resultate von Molekulargewichtsbestimmungen, welche nach der Landsberger'schen Siedemethode vorgenommen wurden.

I. Versuch (mit dem alten Landsberger-Apparat):

p = 0,4314 gr. L = 12,02 gr (Aceton)

c = 0,270 ° (= S. P.-Erhöhung) k = 16,7 (M. Constante für Aceton).

Ber.:	Gef.:	
242	M = 222,0	
	M = 243,5	für k = 18,319

[1]) Bezüglich der Stellung der Methylgruppen vergl. pag. 129.

II. Versuch (mit dem von C. N. Riiber[1]) modifizierten Apparate):

p = 0,3960 gr. L = 7,344 gr (Aceton)
c = 0,405 k = 16,7

M = 222,7
M = 244,2 für k = 18,319

Zinkstaubdestillation von Dixylenol.

0,5 gr der reinen Substanz vom Smp. 137,0—137,5 ° wurden mit der zwölffachen Menge Zinkstaub gemengt und in einem 20 ccm langen einseitig geschlossenen Glasrohr bis auf schwache Rotglut erhitzt. Am offenen, kalt gehaltenen Ende des Rohres sammelte sich bald ein kristallinisch erstarrendes Destillat an. Dieses wurde mit Aether herausgespült und mit Dampf übergetrieben (nahezu vollständig flüchtig). Die mit Dampf übergehenden weissen Kristallflocken wurden abgesaugt und mit überschüssiger NaOH angerieben. Ein Teil blieb ungelöst. Es wurde filtriert:

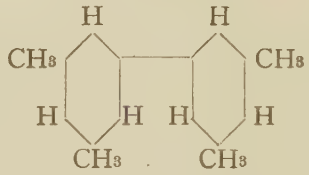
a) *Filtrat:* Die Alkali-Lösung schied beim Ansäuern einen weissen Kristallbrei aus, welcher abgesaugt, gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Smp. 137—137,5 ° lieferte, also unverändertes Dixylenol (ca. 0,25 gr).

b) *Filterrückstand:* Derselbe wurde aus 90procentigem Alkohol bis zum konstanten Smp. 90—90,5 ° (Z, Bad auf 80 ° vorgewärmt) umkristallisiert: Schneeweisse perlmutterglänzende, beidseitig zugespitzte Blättchen, leicht flüchtig mit Wasserdampf.

[1]) B. 34, 1, 1060.

Löslichkeit: Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Petroläther etc., schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Ausbeute ca. 0,2 gr.

Die Erwartung, in diesem alkali-unlöslichen Zinkstaubdestillate nun den Stammkohlenwasserstoff des Dixylenols, das Dixylyl

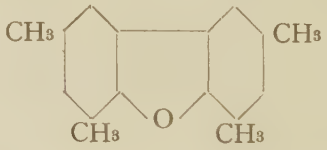


in Händen zu haben, wurde durch die Analyse nicht bestätigt. Diese ergab:

Angew. Subst. = 0,1055 gr.

H_2O = 0,0669 gr.	H = 7,04 %
CO_2 = 0,3314 gr.	C = 85,69 %
	O = 7,27 %

Hingegen stimmten diese Zahlen vorzüglich auf das Anhydrit des Dixylenols von der Formel



woraus sich die Zusammensetzung berechnet für $C_{16}H_{16}O$:

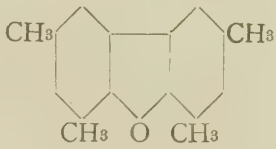
C = 85,71 %
H = 7,14 %.

War das alkali-unlösliche Destillationsprodukt des Dixylenols thatsächlich identisch mit einem solchen

(laktonartigen) Anhydro-Dixylenol, so war seine Entstehung lediglich durch die hohe Temperatur ohne die Mitwirkung des Zinkstaubs verursacht. Diese Vermutung wurde durch folgenden Versuch in vollem Umfange bestätigt:

Circa 0,15 gr reines Dixylenol wurden mit der 20fachen Menge Seesand innig gemengt und in einem einseitig geschlossenen Rohre allmälig auf schwache Rotglut erhitzt. Am offenen kalten Röhrenende setzte sich wiederum ein weisses, kristallinisch erstarrendes Destillat an, welches bei seiner Verarbeitung ca. 0,05 gr unverändertes Dixylenol und ca. 0,06 gr eines alkali-unlöslichen, mit Dampf leicht flüchtigen Körpers lieferte. Aus heissem 90procentigem Alkohol umkristallisiert ergaben sich schön perlmutterglänzende Blättchen vom konst. Smp. 90—90,5° (Z., Bad auf 80° vorgewärmt), ohne Zweifel identisch mit dem oben beschriebenen Dixylenolanhydrit, dem alkali-unlöslichen Produkte der Zinkstaubdestillation.

Aus der so leicht eintretenden Bildung eines derartigen innern Anhydrites oder »Laktons« lässt sich schliessen, dass die beiden (OH-) Gruppen des Dixylenols einander benachbart sind und so Veranlassung geben zum Aufbau eines dreifachen Ringsystems, zusammengesetzt aus zwei Benzol- und einem Furfurankerne von der wahrscheinlichen Constitution



Kristalle k B. (Smp. 72—73 °, vergl. pag. 121.)

Sie bestanden im wesentlichen aus einem Gemisch von Xylohydrochinonmonoäthylester (Smp. 81 °) und Dixylenol (Smp. 137,5 °). Die vollständige Trennung der beiden Substanzen wurde durch wiederholte Dampffraktionierung erreicht.

Petrolätherextrakt p A_1'.

Der Petroläther hinterliess nach dem Eindampfen ein stark nach Xylenol riechendes Oel, welches mit verd. NaOH behandelt wurde; ein sehr geringer Teil blieb als dünne Kristallhaut ungelöst. Es wurde filtriert:

a) *Alkali-unlöslicher Rückstand* $p_n A_1'$, eine sehr geringe Menge blättriger Kristalle von pfeffermünzähnlichem Geruche, sehr flüchtig mit Wasserdampf; aus wässrigem Alkohol einmal umkristallisiert, zeigten sie den Smp. 105—106 °: farblose, quadratische Tafeln, ohne Zweifel identisch mit Xylohydrochinondiäthylester. [1])

Mit Jodwasserstoffsäure gekocht, entwickelten die Kristalle Geruch nach Jodäthyl (Entäthylierung), die wässrige Lösung, mit SO_2 entfärbt und ausgeäthert, lieferte einen Aetherrückstand, in welchem sich durch NaOH + Luft, ebenso mit $FeCl_3$ Xylohydrochinon mit Sicherheit nachweisen liess.

b) *Alkalilösung* $p_s A_1'$. Durch Ansäuern der Alkali-Lösung wurde ein braunes Oel gefällt; nach dem Ausäthern u. s. f. bildete die Säurefällung eine rotbraune, intensiv xylenolartig riechende, auf der Haut brennende

[1]) Vergl. pag. 81 u. ff.

Flüssigkeit, glatt löslich in (überschüssiger) NaOH; $FeCl_3$ färbte die wässrige Lösung hellblau, Alkoholzusatz änderte die Farbe in grünlich-grau; ps A_1' stellte somit (der Hauptmenge nach) as-m-Xylenol dar.

Nitrierung einer Probe des sauren Oeles lieferte ein in goldgelben Nadeln (aus wässrigem Alkohol) kristallisierendes, bei 70—71 ° schmelzendes Nitroprodukt as-m-Nitroxylenol[1]).

Ausbeute an Oel ps A_1': 2 gr.

Aether-Extrakt a A_1'.

Der nach dem Eindampfen des Aethers erhaltene Rückstand, eine gelbbraune, stark nach Chinon und schwach nach Xylenol riechende Kristallkruste, wog 3,2 gr. Man schüttelte die Masse mit SO_2 (um Chinon zu Hydrochinon zu reduzieren, welches schwer flüchtig ist) und trieb dann nochmals Dampf hindurch:

1. Fraktion: a_1 A_1'. Lange, weisse Nadeln nebst gelbgefärbter Lösung, die nach Xylenol roch. Die Kristalle wurden abgesaugt:

a) *Kristalle* $k\,a_1$ A_1'. Sie schmolzen bei 78—79 °, gaben mit $FeCl_3$ Chinon, waren somit Xylohydrochinonmonoäthylester, ca. 1,4 gr.

b) *Filtrat* $f\,a_1$ A_1' lieferte beim Ausäthern geringe Mengen einer Mischung von Xylenol und Xylohydrochinonmonoäthylester, auf deren schwer zu erreichende vollständige Trennung verzichtet wurde.

2. Fraktion: a_2 A_1'. Weisse Kristallfloeken vom Smp. 130 °, ca. 0,1 gr, schienen wesentlich aus Dixy-

[1]) Vergl. pag. 101.

lenol (Smp. 137,5 °) zu bestehen und wurden mit Kristallen k_c (pag. 125) vereinigt.

Kolbenrückstand r a A₁'. Derselbe wurde mit einer Mischung von Alkohol, wässriger SO_2-Lösung und Tierkohle gekocht und heiss filtriert. Aus dem fast farblosen, klaren Filtrate schieden sich beim Erkalten weisse Nadeln ab, welche den Smp. 212—213 ° und alle typischen Reaktionen des Xylohydrochinons zeigten; die Ausbeute belief sich nach Aufarbeitung der Mutterlauge auf ca. 1,6 gr.

Rekapitulation:

18 gr Xylochinol gaben bei gewöhnlicher Temperatur mit äthylalkoholischer Schwefelsäure:

3,4 gr Xylohydrochinonmonoäthylester,
2,0 gr as-m-Xylenol,
1,7 gr Xylohydrochinon,
8,0 gr amorphe Säure $C_{11}H_{12}O_2$,
0,5 gr Dixylenol,
0,2 gr chinonartigen Körper $C_{16}H_{16}O_4$,
Geringe Mengen Xylohydrochinondiäthylester,
Rest: nicht isolierbare Produkte, Harze etc.